Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Laktose, Maltose und Saccharose.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät Sektion II
der Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

vorgelegt am 4. Mai 1914

von

Heinrich Zirkel
aus Burgebrach.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0028

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates und Obermedizinalrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Dezember 1912 bis Mai 1914 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor

Dr. phil. et med. Theodor Paul

und Herrn Privatdozent

Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka

meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1
Theoretischer Teil 2
Experimenteller Teil 6
I. Formaldehydlaktose nach H. Oppermann und R. Goehde . 6
A. Arbeitsmethode nach Oppermann und Goehde . . . 6
B. Darstellung von Formaldehydlaktose mit einem Überschuß von Formaldehyd 10
C. Über die Beständigkeit der Formaldehydlaktose . . 12
II. Formaldehydlaktose nach P. Rosenberg 14
A. Über die Darstellungsweise von Formaldehydlaktose 14
B. Darstellung von Formaldehydlaktose mit variierenden Mengen von Formaldehyd 20
C. Über das Verhalten der Formaldehydlaktose beim Eindampfen ihrer Lösungen 23
III. Formaldehydmaltose 27
IV. Formaldehydsaccharose 29
V. Quantitative Versuche mit variierenden Formaldehydmengen und mit variierender Formaldehydkonzentration bei den verschiedenen Biosen 33
A. Formaldehydlaktose 33
B. Formaldehydmaltose 34
C. Formaldehydsaccharose 35
VI. Über die Alkohollöslichkeit der Formaldehydbiosen . . . 39
VII. Untersuchungen über die Anwendbarkeit der van Bemmelenschen Adsorptionsformel 40
A. Formaldehydlaktose 42
B. Formaldehydmaltose 43
C. Formaldehydsaccharose 44
VIII. Untersuchungen über die Beziehung einiger physikalischer Eigenschaften der wäßrigen Zucker- und Formaldehydlösungen zu der Formaldehydaufnahmefähigkeit der Biosen 55
A. Dichte und innere Reibung von Zuckerlösungen . . 55
B. Dichte und innere Reibung von wäßrigen Formaldehydlösungen 58
Zusammenfassung und Schluß 62

Einleitung.

In den letzten Jahrzehnten hat Formaldehyd wegen seiner hervorragenden konservierenden und desinfizierenden Eigenschaften eine große Bedeutung erlangt und es werden Formaldehydpräparate zu therapeutischen Zwecken angewendet, so Formaldehyd-Milchzucker- und Formaldehyd-Malzextraktpräparate, die, innerlich in Tablettenform genommen, eine desinfizierende Wirkung auf Mund, Rachen und Atmungsorgane haben.

Es existieren verschiedene Vorschriften zur Darstellung solcher Präparate. H. Oppermann und R. Goehde[1]) stellten bereits im Jahre 1897 ein Präparat her durch Einwirkenlassen von wäßriger Formaldehydlösung auf Zucker (vorzugsweise Laktose), P. Rosenberg[2]) verfuhr in ähnlicher Weise unter Anwendung von größeren Mengen Formaldehyd, und Goldmann[3]) benutzte hierzu Formaldehyd und Malzextrakt. Alle vorher genannten Autoren schrieben ihren Präparaten eine bestimmte chemische Konstitution zu, sprechen sie also als chemische Individuen an.

Es war nun von Interesse, diese Präparate näher zu studieren, insbesondere die Bedingungen ihrer Entstehung und Bildung festzustellen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihre Bindungsform nach Möglichkeit aufzuklären. In vorliegender Arbeit ist versucht worden, durch eine große Anzahl von experimentellen Untersuchungen diese Frage zu lösen.

---

[1]) Engl. Patentschr. Nr. 6653.
[2]) Zentralbl. 1908 I, 73.
[3]) Zentralbl. 1910 I, 1165.

Theoretischer Teil.

Aldehyde, speziell der Formaldehyd, sind sehr reaktionsfähige Stoffe, die mit einer großen Anzahl von chemischen Verbindungen wohldefinierte chemische Körper bilden. Infolgedessen war es durchaus nicht unwahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Zuckerarten neue chemische Stoffe resultieren.

H. Oppermann und R. Goehde[1]) gaben eine Vorschrift zur Darstellung einer Formaldehyd-Zuckerverbindung, $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O + xH_2O$; P. Rosenberg[2]) glaubte einen Stoff der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5CH_2O$ gefunden zu haben, und Goldmann[3]) nennt sein Präparat Pentamethanalmaltosat, eine Bezeichnung, die für einen chemischen Stoff der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5\,CH_2O$ spricht. Harrison[4]) jedoch bezeichnet Rosenbergs Präparat im reinen Zustande als eine lockere Verbindung von Laktose mit Formaldehyd, Lorenzen[5]) aber für keine einheitliche Verbindung von 5 Molekülen Formaldehyd und 1 Molekül Milchzucker, sondern für ein Gemisch von Kondensationsprodukten des Formaldehyds mit Zucker. In bezug auf chemische Bindung besteht zwischen der Formel Oppermanns und Goehdes und der Rosenbergs keine Analogie, der Behauptung Rosenbergs und Goldmanns, welche ihren Präparaten eine bestimmte chemische Konstitution zuschreiben, stehen die Ansichten Harrisons und Lorenzens gegenüber.

---

[1]) Engl. Patentschr. Nr. 6653 v. 13. 3. 1897.
[2]) Zentralbl. 1908 I, 73.
[3]) Zentralbl. 1910 I, 1165.
[4]) Zentralbl. 1907 I, 580.
[5]) Zentralbl. 1910 I, 120 und 756.

Prüft man die verschiedenen Darstellungsmethoden, so erhält man fast nie ein Produkt, das den angegebenen Formeln entspricht. Genau stimmende Verhältnisse wurden nur dann erreicht, wenn durch langwieriges Ausprobieren die Ansatzverhältnisse von Formaldehyd und der Zuckerart abgestimmt waren. Dabei stellte sich aber heraus, daß man alle möglichen Produkte bis zu einem Höchstgehalt von ca. 39 % Formaldehyd erhalten konnte. Alle Präparate waren klare, glasartige, harte Massen, zogen an der Luft leicht Feuchtigkeit an, lösten sich in jedem Verhältnis in Wasser und verhältnismäßig leicht in Alkohol. Bei Produkten über 39 % Formaldehydgehalt schied sich Paraformaldehyd ab, und die Präparate wurden milchig trübe. Die Hygroskopizität und die Löslichkeit der Formaldehydbiosen nahm zu mit ihrem Formaldehydgehalt.

Oppermann und Goehde gaben an, daß ihr Produkt entstanden sei infolge Ersatzes einer OH-Gruppe in der Zuckerart durch CH_2O. Dieser Behauptung widerspricht aber die Tatsache, daß durch längeres Erhitzen bis zu 190° der gesamte Formaldehydgehalt aus der Formaldehydlaktose entfernt werden konnte und der Rückstand als chemisch reiner Milchzucker quantitativ wieder erhalten wurde. Dabei zeigte es sich, daß Formaldehyd gar keinen chemischen Einfluß auf Milchzucker (wie hydrolytische Spaltung) ausübte. Wie in diesen, so konnte auch in allen folgenden Präparaten der gesamte Formaldehydgehalt mittels der Sulfitmethode und der Zucker polarimetrisch bestimmt werden. Die Summe der Prozente ergab stets annähernd 100, woraus man schon schließen konnte, daß Formaldehyd und Zucker sich hier in ganz loser Verbindung befinden müssen. Die Alkohollöslichkeit der Produkte ist jedoch eine Eigenschaft, die nicht einer der beiden Komponenten, nämlich den Zuckerarten, zukommt, namentlich ist dies besonders auffallend bei der Formaldehydlaktose, da Milchzucker praktisch unlöslich in Alkohol ist. Es wurde aber

die Beobachtung gemacht, daß die Alkohollöslichkeit mit dem Formaldehydgehalt der Produkte zunahm und aus den erhaltenen alkoholischen Lösungen nach kurzer Zeit der Milchzucker fast quantitativ wieder auskristallisierte infolge der fortschreitenden chemischen Verbindung des Alkohols mit dem Formaldehyd. Daß also hier der Formaldehyd das lösende Agens ist, zeigt der einfache Versuch, daß von einer alkoholischen Formaldehydlösung mehr Milchzucker gelöst wurde als von Alkohol allein. Da nun Formaldehyd und Biosen Produkte ergeben, die miteinander nicht im einfachen oder multiplen ganzzahligen Verhältnis stehen und keines der erhaltenen Produkte sich in irgendeiner besonderen chemischen Eigenschaft von den anderen und seinen Komponenten unterschied, konnten die Formaldehydbiosen nicht als wohl definierte chemische Körper bezeichnet werden.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen konnte noch konstatiert werden, daß die Formaldehydaufnahme bei den einzelnen Zuckerarten verschieden war und der Reihe nach von Maltose zu Laktose, zu Saccharose stieg, und aus schwachen Formaldehydlösungen relativ mehr CH_2O von der Zuckerart aufgenommen wurde als aus konzentrierteren. Der letztere Umstand spricht für Adsorptionserscheinungen, jedoch hatte hier die van Bemmelensche Adsorptionsformel $\frac{C_\omega{}^n}{C_\lambda} = K$ keine Gültigkeit.

Interessant war aber der Vergleich einiger physikalischer Konstanten von Zucker- und Formaldehydlösungen in der Konzentration, wie sie gewöhnlich verwendet wurden. Bei den Zuckerlösungen nahm die Dichte und die Viskosität mit der Formaldehydaufnahmefähigkeit von Maltose zu Laktose, zu Saccharose zu, und die Dichte und namentlich die innere Reibung der Formaldehydlösungen war nicht proportional ihrer Konzentration. Diese Ergebnisse stimmen mit denen Auerbachs überein, der ähnliche Vergleiche

mit der Dichte und der Konzentration der wäßrigen Formaldehydlösungen angestellt hat. Die graphischen Darstellungen in Fig. 5 und 6 gleichen aber im Verlaufe ihrer Windungen sehr den graphischen Darstellungen aus $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ und unterscheiden sich wenig von einer Geraden.

Formaldehyd gibt mit Wasser echte Lösungen, die im Vergleiche ihrer Diagramme aus Dichte bezw. Viskosität und Konzentration ähnliche Windungen in ihren Kurven zeigen wie die graphischen Darstellungen von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ (Fig. 1, 2, 3), d. i. Formaldehydkonzentration in der Biose: Formaldehydkonzentration in der ursprünglichen Lösung. Auerbach hat die Unebenheiten in seiner Kurve mit dem verwickelten Gleichgewicht von Formaldehyd in wäßriger Lösung erklärt. Ähnliche Unebenheiten zeigen die Diagramme von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$, und es dürfte nun angenommen werden, da sich die drei Kurven einer Geraden nähern, daß hier ebenfalls eine Lösung, und zwar eine feste Lösung von Formaldehyd in den Vertretern der Rohrzuckergruppe vorliegt.

Experimenteller Teil.

I. Formaldehydlaktose nach H. Oppermann und R. Goehde.

A. Die von Oppermann und Goehde[1]) angegebene Arbeitsmethode

lautet: Milchzucker wird mit der Hälfte seines Gewichtes in Wasser unter Zufügen von wenig Formaldehyd (vorzugsweise in wäßriger Lösung) aufgelöst und gekocht, bis der Milchzucker vollständig gelöst ist. Die erforderliche Menge Formaldehyd, welche der Formel $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O + xH_2O$ entspricht, wird dann zugefügt. Hierauf läßt man einige Stunden stehen und dampft schließlich den Überschuß des Wassers unter 50° ab. Die Flüssigkeit bildet dann eine wäßrige Lösung der Zusammensetzung $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O + xH_2O$. Sie wird konzentriert durch Abdampfen zur erforderlichen Konsistenz, welche vorzugsweise im Vakuum unter 70° erhalten wird.

Zur Nachprüfung wurden 20 g Milchzucker in 10 g Wasser und 1 g einer ca. 35%igen Formaldehydlösung unter Aufkochen gelöst, noch 4 g Formaldehydlösung zugemischt und dann nach halbtägigem Stehen in einem Trockenschrank bei 50° eingeengt, bis eine wesentliche Gewichtsabnahme nicht mehr eintrat.

Die Ausbeute betrug 24,95 g eines kristallklaren Sirups (Produkt I), der auch nach dem Erkalten vollständig klar blieb.

Bei dieser Arbeitsweise konnte der Sirup nicht zur Trockne verdampft werden und nur durch Beimischen von

[1]) Engl. Patentschr. Nr. 6653.

Milchzucker, wie auch in der weiteren Ausführung der Patentschrift bemerkt ist, zur Trockne gebracht werden. Dieses Produkt zog leicht Wasser an und entwickelte Formaldehyd.

Unter Anwendung eines Vakuumdestillationsapparates nach Anschütz konnte der Sirup bei 70° im Fraktionierkolben nach vier bis fünf Stunden mittels einer guten Wasserstrahlluftpumpe bei einem Druck bis zu 10 mm abgedampft werden. Das erhaltene Produkt stellte eine blendendweiße, leicht pulverisierbare, geschmolzene Masse (Produkt II) dar, welche sehr hygroskopisch war und im feuchten Zustande ebenfalls Formaldehyd entwickelte.

Untersuchung des erhaltenen Produktes I.

Prüfung auf Formaldehyd.

Von den bekannten Formaldehydbestimmungsmethoden kamen drei hauptsächlich für derartige Bestimmungen in Betracht:

1. Die Hexamethylentetraminmethode;
2. die Jodmethode nach M. v. Romijn;[1])
3. die Sulfitmethode.

Bei der Hexamethylentetraminmethode ist der Endpunkt der Reaktion infolge des undeutlichen Farbenumschlages der Rosolsäure nur sehr schwer zu unterscheiden, bei der Jodmethode war die oxydierende Einwirkung des Jodes auf Laktose zu befürchten, was auch orientierende Versuche bestätigten; die von Auerbach[2]) modifizierte Sulfitmethode nach Lumière und Seyewetz[3]) schien die geeignetste zu sein, wie auch aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. **36** (1897) 18.

[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 22 (1905) S. 588.

[3]) Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902) 1212 und G. Lemme, Chem.-Ztg. 27 (1903) 896.

2,3782 g des sirupartigen Einwirkungsproduktes wurden mit 25 ccm wäßriger Natriumsulfitlösung (enthaltend 252 g [= g-Molekulargewicht] $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in einem Liter) gelöst und mit $\frac{n}{1}$ Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Verbraucht wurden 5,6 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure. Die Titration von (25 — 5,6 =) 19,4 ccm Natriumsulfitlösung + 11,2 ccm destilliertes Wasser ergab 0,3 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure. Nach Abzug dieser Säuremenge von den vorher verbrauchten 5,6 ccm verblieben 5,3 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure. 1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl entspricht 0,030 02 g Formaldehyd; demnach 5,3 ccm $\frac{n}{1}$ HCl = 0,1591 g Formaldehyd, d. i. für 2,3792 g = 6,69 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker.

Anderseits wurde versucht, den Milchzuckergehalt polarimetrisch zu bestimmen.

Hierzu wurde eine 3,032 %ige wäßrige Lösung des sirupartigen Einwirkungsproduktes vom spezifischen Gewichte $\delta_{20} = 1{,}010$ verwendet. Diese Lösung zeigte bei Natriumlicht (D) und einer Temperatur von 20° unter Verwendung eines 2 dm langen Rohres (= l) im Polarisationsapparate einen Drehungswinkel $(\alpha) = +2{,}57°$.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_{20}^{D}$ von Laktose ist nach Landolts Tabellen = + 52,53°.

Nach der Formel

$$p\,(\text{Konzentration}) = \frac{\alpha \times 100}{l \times \delta \times [\alpha]_{20}^{D}}$$

und die erhaltenen Werte eingesetzt

$$p = \frac{2{,}57 \times 100}{2 \times 1{,}010 \times 52{,}53} = 2{,}4220 \text{ g Milchzucker,}$$

d. i. für 3,0232 g = 80,11 % Milchzucker.

Aus dem sirupartigen Einwirkungsprodukte konnten also 6,69 Gewichtsprozente Formaldehyd und 80,11 Gewichtsprozente Milchzucker ohne besondere Schwierigkeiten ermittelt werden.

Untersuchung des Trockenpräparates (Produkt II).

Prüfung auf Formaldehyd.

2,3636 g Substanz verbrauchten nach der Sulfitmethode zur Neutralisation der entstehenden Natronlauge 6 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, welche 0,180 12 g Formaldehyd entsprechen, d. i. für 2,3636 g = 7,62 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker.

Eine 2,4972 %ige Lösung des Produktes II vom spezifischen Gewichte $\delta_{20} = 1{,}009$ zeigte den Drehungswinkel $\alpha = +2{,}45°$.

Nach der bekannten Formel ist

$$p = \frac{2{,}45 \times 100}{2 \times 1{,}009 \times 52{,}53} = 2{,}3113 \text{ g Milchzucker,}$$

d. i. für 2,4972 g = 92,55 % Milchzucker.

Es ließen sich demnach in dem Produkte II ohne weiteres 7,62 % Formaldehyd und 92,55 % Milchzucker bestimmen, und es geht daraus hervor, daß der Formaldehyd zum mindesten in sehr loser Bindung zum Milchzucker sich hier befindet. Außer diesen beiden Stoffen, sei es nun, daß sie sich in chemischer Additionsbindung, sei es in irgendeiner sonstigen Bindung zueinander sich befinden, sind keine anderen chemischen Individuen mehr vorhanden, da die Summe beider annähernd 100 % beträgt. Auch stimmt diese von mir sorgfältig nach der angegebenen Vorschrift hergestellte Formaldehydlaktose nicht mit der von Oppermann und Goehde angegebenen Formel $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O$ (= 1 Molekül Milchzucker, in dem eine

Hydroxylgruppe durch ein Molekül Formaldehyd ersetzt ist) überein, weil nach derselben Milchzucker erst regeneriert werden müßte und nicht ohne weiteres in der Lösung polarimetrisch bestimmt werden könnte.

B. Darstellung von Formaldehydlaktose mit einem Überschuß von Formaldehyd.

Um festzustellen, ob durch Änderung der Mengenverhältnisse von Formaldehyd und Milchzucker ein Produkt erhalten wird, das dem von Oppermann und Goehde angegebenen Stoff $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O$ entsprechen oder nahe kommen würde, wurden noch weitere Versuche ausgeführt.

1. Versuch:

20 g Milchzucker, 10 g Wasser und 10 g einer 35 %igen Formaldehydlösung wurden gemischt, gelöst und genau wie unter A zur Trockne gebracht.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,9910 g Substanz = 10,8 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,3242 g CH_2O, d. i. 16,28 % Formaldehyd.

2. Versuch:

20 g Milchzucker, 10 g Wasser und 7,5 g einer zirka 35 %igen Formaldehydlösung wie unter A behandelt.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,9196 g Substanz = 7,65 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,2296 g CH_2O, d. i. 11,96 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker.

Eine 2,5258 %ige Lösung des Produktes ($\delta_{20} = 1{,}009$) zeigte den Drehungswinkel $\alpha = +2{,}40°$.

Nach obiger Formel ist

$$p = \frac{2{,}40 \times 100}{2 \times 1{,}009 \times 52{,}53} = 2{,}2660 \text{ g Milchzucker,}$$

d. i. für 2,5258 g Substanz = 88,08 % Milchzucker.

3. Versuch:

20 g Milchzucker, 10 g Wasser und 6 g einer zirka 35 %igen Formaldehydlösung unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingung von A gelöst und zur Trockne gebracht.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,4012 g Substanz = 6,05 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,1816 g CH_2O, d. i. 7,98 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker.

Eine 2,2150 %ige Lösung des Präparates ($\delta_{20} = 1{,}009$) zeigte im 1,875 dm langen Rohr den Drehungswinkel $\alpha = +2{,}03°$.

Nach obiger Formel ist

$$p = \frac{2{,}03 \times 100}{1{,}875 \times 1{,}009 \times 52{,}53} = 2{,}0427 \text{ g Milchzucker,}$$

d. i. für 2,2150 g Substanz = 92,22 % Milchzucker.

Aus diesen Versuchen geht folgendes hervor:

1. Durch Änderung der Ansatzverhältnisse von Formaldehyd und Milchzucker wurden Produkte erhalten, die sich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, außer in ihrem Formaldehydgehalt, nicht von Produkt II unterschieden.

2. Mit der Menge des angewandten Formaldehyds stieg auch der Formaldehydgehalt der Endprodukte.

3. Oppermann und Goehde legen ihrem Produkte die Formel $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O$ bei, dem ein Formaldehydgehalt von 8,45 % entsprechen müßte. Die Endprodukte vom 1. und 2. Versuch weichen in bezug auf ihren Form-

aldehydgehalt stark davon ab, während das Endprodukt vom 3. Versuch annähernd dieser Bedingung genügt.

Aber auch diesem letzteren Produkt, das seiner Darstellung nach in seinem Formaldehydgehalt das von Oppermann und Goehde beschriebene Präparat sein müßte, kann nicht die von diesen Autoren angegebene Formel zugeschrieben werden, da, wie schon erwähnt, ein Stoff von der Formel $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O$ entstanden sein müßte durch Ersatz einer Hydroxylgruppe im Milchzucker durch ein Molekül Formaldehyd. Es müßte demnach eine weitgehende Veränderung in dem Milchzucker vorgegangen sein, und es ist kaum anzunehmen, daß sich in diesem Stoff ohne weiteres einmal der Formaldehydgehalt durch die Sulfitmethode bestimmen ließe, das andere Mal der Milchzucker sich durch eine wäßrige Lösung des Stoffes regeneriert, so daß eine polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers sich ermöglicht.

C. Über die Beständigkeit der Formaldehydlaktose.

Um den Einfluß der Wärme auf die Formaldehydlaktose zu prüfen, wurden je 2 g feinverriebener Substanz der zwei letzten Versuche im Lufttrockenschrank, wie in folgender Tabelle angegeben, erhitzt.

Tabelle I.

2 g Substanz wurden erhitzt	Gewichtsverlust des	
	11,96 %igen Produktes	7,98 %igen Produktes
2 Stunden bei 100°	0,1652 g	0,1024 g
weitere 2 „ „ 130°	0,2138 g	0,1260 g
„ 2 „ „ 160°	0,2298 g	0,1482 g
„ 2 „ „ 190°	0,2390 g	0,1604 g

Es entwickelte sich schon bei 60° Formaldehyd, bei etwa 70° schmolzen die Massen und blähten sich stark

auf und zeigten nach 8 Stunden bei weiterem Erhitzen auf 190° Gewichtskonstanz.

Die beiden Rückstände wurden je in einem 50 ccm-Kölbchen mit Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt, so daß Lösungen von 2,5220 % bezw. 3,6792 % erhalten wurden.

1. Spezifisches Drehungsvermögen vom Rückstand des 11,96 %igen Produktes.

Die 2,5220 %ige Lösung vom spezifischen Gewichte $\delta_{20} = 1{,}010$ zeigte den Drehungswinkel $\alpha = +2{,}72°$.

$$[\alpha]_{20}^{D} = \frac{2{,}72 \times 100}{2 \times 1{,}010 \times 2{,}522} = \underline{+53{,}37°}.$$

2. Spezifisches Drehungsvermögen vom Rückstand des 7,98 %igen Produktes.

Die 3,6792 %ige Lösung vom spezifischen Gewichte $\delta_{20} = 1{,}014$ zeigte den Drehungswinkel $\alpha = +3{,}94°$.

$$[\alpha]_{20}^{D} = \frac{3{,}94 \times 100}{2 \times 1{,}014 \times 3{,}6792} = \underline{+52{,}80°}.$$

10 ccm der obigen wäßrigen Lösungen mit je 5 ccm Fehlingscher Lösung erhitzt, gaben einen roten Niederschlag von Kupferoxydul.

Einige Kubikzentimeter der Lösungen mit Hefe versetzt, wurden nicht vergoren. Dagegen trat durch Hefe Gärung ein nach dem Behandeln mit 1 %iger Schwefelsäure und nachherigem Neutralisieren mittels Kalziumkarbonats.

Die Untersuchung der gelösten Rückstände mit der Sulfitmethode auf Formaldehyd verlief negativ.

Aus den vorstehenden Untersuchungen erhellt, daß die Rückstände beider Produkte gleiches spezifisches Drehungsvermögen haben, alkalische Kupfertartratlösung reduzieren, direkt mit Hefe nicht, wohl aber nach Inversion vergären.

Diese Ergebnisse und sonstigen Eigenschaften der

Stoffe charakterisieren die Rückstände als reinen Milchzucker. Außerdem geht aus den Versuchen hervor, daß die beiden Produkte Stoffe sind, worin Formaldehyd und Milchzucker in sehr loser Verbindung sich befinden, und weder diese Resultate noch alle anderen vorher ausgeführten Versuche deuten auf die Möglichkeit hin, daß bei der von Oppermann und Goehde angegebenen Darstellungsweise für Formaldehydlaktose ein Stoff der Formel $C_{12}H_{21}O_{11} \cdot CH_2O$ entsteht.

II. Formaldehydlaktose nach P. Rosenberg.[1])

A. Über die Darstellungsweise der Formaldehydlaktose.

1 Molekül Milchzucker und 5 Moleküle Formaldehyd werden bei Gegenwart von Wasser vermischt und bei 60—70° im Vakuum eingedampft. Es soll ein Stoff folgender Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5CH_2O$ entstehen, der nach Formaldehyd riecht und im Gegensatz zu Milchzucker in Alkohol sich löst. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 60—70° kristallisiert Milchzucker aus, und Formaldehyd wird frei.

Zur Nachprüfung dieser Literaturangaben verfuhr ich folgendermaßen:

36 g (entsprechend 1 Molekül) Milchzucker wurden mit 43 g (entsprechend 5 Molekülen) einer ca. 35%igen Formaldehydlösung in einem Fraktionierkolben gemischt und dieses Gemenge im Vakuum (Apparat nach Anschütz) zur Trockne abgedampft. Mittels einer guten Wasserstrahlluftpumpe wurde hierbei allmählich ein Vakuum von 10 mm erreicht. Während dieser Behandlung der Masse im Vakuum von 21 mm und bei etwa 65° trat ein starkes Schäumen des Kolbeninhaltes auf, und der Milchzucker wurde langsam

[1]) Zentralbl. 1908 I, 73.

gelöst, so daß ein klarer, wasserheller, stark lichtbrechender Sirup erhalten wurde. Nach weiterem Evakuieren auf 10 mm und 4—5stündigem Abdampfen, wobei das im Kolbenhals und Kolbenrohr sich ansammelnde Wasser durch vorsichtiges Anwärmen entfernt wurde, resultierte eine zähe, dickflüssige, wasserhelle Masse, die nach dem Abkühlen fest wurde und vollständig geruchlos war. Der Inhalt des Kolbens konnte durch vorsichtiges Anwärmen (bei zu starkem Erwärmen traten Formaldehyddämpfe auf) nur unvollkommen infolge Anhaftens an der Glaswand entfernt werden. Am zweckmäßigsten war es, den wieder erkalteten Kolben zu zerschlagen und die feste Masse von der Glaswand mit einem dünnen scharfen Eisenspatel abzukratzen. Schon bei letzterer Arbeit zeigte es sich, daß die Masse feucht und klebrig wurde und dabei Formaldehydgeruch auftrat. Es mußte daher das Präparat im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt werden, so daß es wieder trocken und glashart wurde und sich in diesem Zustande bei schnellem Arbeiten im Mörser verreiben ließ.

Untersuchung des Produktes.

Prüfung auf Formaldehyd

(wie vorher nach der Sulfitmethode).

3,5524 g Substanz = 29,3 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,8796 g CH_2O;

d. i. 24,76 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker (polarimetrisch).

Eine 2,212 %ige wäßrige Lösung ($\vartheta_{20} = 1{,}007$) zeigte den Drehungswinkel $\alpha = +1{,}86^0$.

p = 1,655 g Milchzucker,

d. i. für 2,212 g Substanz = 74,82 % Milchzucker.

Der Befund der Analyse ist demnach 24,76% Formaldehyd und 74,82% Milchzucker.

Zu diesem Versuche ist folgendes zu bemerken: Zunächst konnte nach den Erfahrungen, die bei I. gemacht wurden, auch hier angenommen werden, daß die Formaldehydlaktose eine lockere Verbindung von Formaldehyd und Milchzucker ist, da ja die Darstellungsweise Rosenbergs von der von Oppermann und Goehde sich im wesentlichen nur durch die Mengenverhältnisse von Formaldehyd und Milchzucker bei der Herstellung unterscheiden und ich schon dort gezeigt habe, daß immer die gleichen Produkte entstehen mit gleichen physikalischen Eigenschaften und gleicher qualitativer Zusammensetzung. Auch im vorliegenden Falle konnte der Formaldehyd durch die Sulfitmethode und der Milchzucker polarimetrisch bestimmt werden. Die Richtigkeit beider Analysen ergibt sich am besten daraus, daß beide Resultate als Summe 100% ergeben, ein weiterer Beweis dafür, daß ein gleiches Produkt erhalten wird wie bei den Versuchen unter I., nur mit höherem Formaldehydgehalt. Rosenberg gibt für das nach seiner Methode erhaltene Produkt folgende Formel an: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5CH_2O$ — ein Stoff, der nur ein Additionsprodukt von Formaldehyd und Milchzucker ist. Der Formaldehydgehalt dieses Produktes müßte 29,45% betragen, daher einen höheren Wert haben als das von mir erhaltene.

Um nun zu Rosenbergs angegebenem Produkt zu kommen, wurden noch mehrere Versuche mit einer größeren Menge Formaldehyd ausgeführt.

Da die beim Auflösen des Milchzuckers auftretende stürmische Reaktion durch Zurückschlagen des Wassers in der Luftpumpe sehr unangenehm war, so wurde diese Reaktion nicht mehr im Vakuum ausgeführt, sondern das Gemisch im Glaskolben direkt über freier Flamme bis zur vollständigen Lösung erhitzt und dann erst im Vakuum

abgedampft. Hierzu wurde aber ein besonderer, zerlegbarer Vakuumapparat verwendet, aus dem man bequem das fertige Produkt herausnehmen konnte.

Es sei zunächst eine nähere Beschreibung des Apparates gegeben:

Der Apparat bestand aus einer Porzellanpfanne von 12 cm Durchmesser und 5 cm Tiefe mit zylindrischer Wand. Darauf war eine starke Glashalbkugel luftdicht aufgepaßt. Oben hatte die Halbkugel einen Tubus zur Aufnahme eines ca. 2 cm weiten Destillationsrohres mit seitlichem Absaugrohr, woran die Luftpumpe mittels Druckschlauches angeschlossen wurde. Die obere Öffnung des Aufsatzes war verschlossen mit einem Gummistopfen, in dessen Bohrung eine zur Aufnahme eines Thermometers hinreichend weite Glasröhre sich befand. Unten war die Glasröhre zu einer Kapillare ausgezogen, oben war sie mittels eines kurzen Gummischlauches und eines Quetschhahnes verschließbar. Diese Vorrichtung diente zur Regulierung des Druckes, wobei ein Vakuum bis zu 3 mm erreichbar war.

2. Versuch:

Formaldehydlaktose hergestellt aus 36 g Milchzucker und 56 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen.

Untersuchung des Endproduktes.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,0306 g Substanz = 10,4 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,3122 g CH_2O,

d. i. 30,29 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker.

Eine 6,2154 %ige Lösung ($\delta_{20} = 1{,}0203$) zeigte einen Drehungswinkel $\alpha = +4{,}62°$.

p = 4,3102 g Milchzucker,
d. i. für 6,2154 g Substanz = 69,35 % Milchzucker.

Mittels vorstehenden Untersuchungsmethoden waren in dem Trockenpräparate 30,29 % Formaldehyd und 69,35 % Milchzucker nachweisbar.

Dieses Präparat kommt bezüglich seines Formaldehydgehaltes einem molaren Verhältnisse von 1 Molekül Milchzucker und 5 Molekülen Formaldehyd sehr nahe.

Um nachzuprüfen, ob bei demselben Ansatzverhältnis und denselben Bedingungen gleich starke Formaldehydprodukte resultierten, wurden noch weitere 4 Präparate hergestellt.

3. Versuch: Untersuchung des Endproduktes.
Prüfung auf Formaldehyd.

2,3354 g Substanz = 25 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,7505 g CH_2O,
d. i. 29,60 % Formaldehyd.

Prüfung auf Milchzucker.

Eine 1,6004 %ige Lösung zeigte den Drehungswinkel $\alpha = +1{,}18°$.

p = 1,1174 g Milchzucker,
d. i. für 1,6004 g Substanz = 69,82 % Milchzucker.

4. Versuch: Prüfung auf Formaldehyd.

4,4644 g Substanz = 44,5 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 1,3359 g CH_2O,
d. i. 29,92 % Formaldehyd.

Der Milchzucker wurde fernerhin nicht mehr bestimmt.

5. Versuch: Prüfung auf Formaldehyd.

4,3934 g Substanz = 44,5 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 1,3359 g CH_2O,

d. i. 30,47 % Formaldehyd.

6. Versuch: Prüfung auf Formaldehyd.

1,7478 g Substanz = 17,9 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,5374 g CH_2O,

d. i. 30,80 % Formaldehyd.

Tabelle II.

Es wurden folgende Produkte erhalten:

Versuch Nr.	Bei einem Ansatzverhältnis von		CH_2O-Gehalt des Einwirkungsproduktes in %
	Milchzucker in g	35 %ige CH_2O-Lösung in g	
1	36	43	24,76
2	36	56	30,29
3	36	56	29,60
4	36	56	29,92
5	36	56	30,47
6	36	56	30,80

Die Tabelle zeigt, daß bei einem Ansatzverhältnisse von 1 Molekül Milchzucker und 5 Molekülen Formaldehyd nur ein 24,76 % Formaldehydpräparat sich herstellen ließ, was einem molaren Milchzucker-Formaldehydverhältnis von annähernd 1 : 4 entspricht. Wird jedoch das Ansatzverhältnis von Milchzucker und Formaldehyd insoweit geändert, daß Formaldehyd mit 30 % im Überschuß ist, so erhält man, wie die weiteren 5 Versuche zeigten, Produkte, die annähernd den erwarteten Formaldehydgehalt hatten. Die Untersuchungen zeigen aber ferner, daß jede Änderung der Mengenverhältnisse andere Endprodukte ergibt und auch die geringste Änderung der Versuchsbedingungen, sei es willkürlich oder unwillkürlich, bedingt sofort einen anderen

Formaldehydgehalt, wie selbst aus den Versuchen 2—6 hervorgeht, daß die Produkte nur innerhalb einer Grenze von 1 bis $1^1/_2$ % übereinstimmen.

B. Darstellung von Formaldehydlaktose mit variierenden Mengen Formaldehyd.

Es lag die Vermutung nahe, daß bei Anwendung von weniger oder mehr Formaldehydlösung sich Formaldehyd-Milchzuckerpräparate von entsprechend fallendem oder steigendem Formaldehydgehalt darstellen lassen.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden Versuche mit variierenden Mengen Formaldehydlösung angesetzt und unter denselben Bedingungen zur Trockne abgedampft.

1. Versuch:

36 g Milchzucker + 27 g 35 %iger Formaldehydlösung (= 9,45 g CH_2O).

Prüfung auf Formaldehyd.

3,2136 g Substanz = 18,3 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,5494 g CH_2O,

d. i. 17,09 % Formaldehyd.

Auf 1 Molekül Milchzucker kommen (74,21 : 30,02) = 2,47 Moleküle CH_2O.

2. Versuch:

36 g Milchzucker + 36 g 35 %iger Formaldehydlösung (= 12,6 g CH_2O).

Prüfung auf Formaldehyd.

2,8882 g Substanz = 21,0 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,6304 g CH_2O,

d. i. 21,83 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 3,35.

3. Versuch:

36 g Milchzucker + 54 g 35 %iger Formaldehydlösung (= 18,9 g CH_2O).

Prüfung auf Formaldehyd.

1,8654 g Substanz = 19,5 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,5854 g CH_2O,

d. i. 31,38 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 5,47.

4. Versuch:

36 g Milchzucker + 72 g 35 %iger Formaldehydlösung (= 25,2 g CH_2O).

Prüfung auf Formaldehyd.

2,7132 g Substanz = 32,2 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,9666 g CH_2O,

d. i. 35,66 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 6,65.

5. Versuch:

36 g Milchzucker + 90 g 35 %iger Formaldehydlösung (= 31,5 g CH_2O).

Prüfung auf Formaldehyd.

3,6946 g Substanz = 47,5 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 1,4259 g CH_2O,

d. i. 38,89 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 7,63.

6. Versuch:

36 g Milchzucker + 108 g 35 %iger Formaldehydlösung (= 37,8 g CH_2O).

Prüfung auf Formaldehyd.

3,1126 g Substanz = 41,8 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 1,2548 g CH_2O,

d. i. 40,31 % CH_2O.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 8,10.

Im Gegensatze zu den früheren Produkten, welche alle transparent waren, wurde letzteres nach dem Erkalten milchig trübe. Es löste sich zwar nach kurzem schwachen Erwärmen in Wasser, aber nicht vollständig in 90 %igem Alkohol. Nach dem Zentrifugieren dieser trüben Flüssigkeit verblieb ein weißer Bodensatz, der, nach dem Trocknen erhitzt, sich vollständig verflüchtigte unter Abgabe von Formaldehyd und sich dadurch als Paraformaldehyd identifizierte.

Eine 2,0134 %ige alkoholische Lösung verbrauchte nach der Sulfitmethode 26,2 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,7865 g CH_2O,

d. i. 39,06 % Formaldehyd.

Somit enthält das 40,31 %ige Produkt 39,06 % Formaldehyd und 1,25 % Paraformaldehyd.

Tabelle III.

Zusammenstellung der durch Variierung von Formaldehydmengen unter B erhaltenen Endprodukte.

Versuch Nr.	CH_2O-Gehalt des Produktes in %	Molares Milchzucker-Formaldehyd-verhältnis
1	17,09	1 : 2,47
2	21,83	1 : 3,35
3	31,38	1 : 5,47
4	35,66	1 : 6,65
5	38,89	1 : 7,63
6	40,31	1 : 8,10

Die Ergebnisse vorstehender Versuche bestätigen vollauf die Annahme, unter der sie angestellt wurden. Die Zusammensetzung der resultierenden Formaldehydlaktose hängt tatsächlich ab von dem Mengenverhältnisse des Formaldehyds und Milchzuckers, das zur Verarbeitung verwendet wurde. Je mehr Formaldehyd ursprünglich zur Anwendung gelangte, desto höher war dann der Formaldehydgehalt des Endproduktes. Aus den Resultaten ergibt sich dann ferner die interessante Tatsache, daß in keinem Falle eine Formaldehydlaktose erhalten wurde, bei der das molare Verhältnis der Komponenten einfache, ganze Zahlen waren.

C. Über das Verhalten der Formaldehydlaktose beim Eindampfen ihrer Lösungen.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt um festzustellen, ob der Formaldehyd und der Milchzucker in der Formaldehydlaktose in vollständig loser Verbindung sich befinden, oder ob vielleicht doch Zwischenstufen bestehen mit einfachen Verhältnissen, die konstante Zusammensetzung haben.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das unter B erhaltene 40,31 %ige Milchzucker-Formaldehydprodukt in einer bestimmten Menge Wasser gelöst wurde und die dabei erhaltene klare Lösung wie gewöhnlich im Vakuum abgedampft wurde. Das dabei resultierende Produkt wurde auf seinen Formaldehydgehalt quantitativ untersucht, der Rest in Wasser gelöst und wieder abgedampft. Zum Lösen der Produkte wurde immer so viel Wasser genommen, daß das Verhältnis von Wasser und Formaldehyd stets 65 : 35 war. In dieser Weise wurden sechs Versuche angestellt.

1. Versuch: Ansatzverhältnis.

30 g des 40,31 %igen Milchzucker-Formaldehydproduktes bei gelinder Wärme in 22 g Wasser gelöst und

im Vakuum zur Trockne abgedampft, wobei ein vollständig klares Endprodukt erhalten wurde.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,6254 g Substanz = 31,0 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,9306 g CH_2O,

d. i. 35,45 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 6,58.

2. Versuch: Ansatzverhältnis.

20 g des 35,45 %igen Produktes + 13 g Wasser.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,5344 g Substanz = 25,1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,7535 g CH_2O,

d. i. 29,72 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 5,07.

3. Versuch: Ansatzverhältnis.

14 g des 29,72 %igen Produktes + 8 g Wasser.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,0336 g Substanz = 17,05 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,5118 g CH_2O,

d. i. 25,17 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 4,03.

4. Versuch: Ansatzverhältnis.

9 g des 25,17 %igen Produktes + 5 g Wasser.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,9164 g Substanz = 12,1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,3632 g CH_2O,

d. i. 18,95 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 2,80.

5. Versuch: Ansatzverhältnis.
6 g des 18,95 %igen Produktes + 2,5 g Wasser.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,8710 g Substanz = 9,7 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,2912 g CH_2O,

d. i. 15,56 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 2,21.

6. Versuch: Ansatzverhältnis.
3 g des 15,56 %igen Produktes + 1 g Wasser.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,5320 g Substanz = 5,15 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,1546 g CH_2O,

d. i. 10,09 % Formaldehyd.

Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis 1 : 1,34.

Tabelle IV.

Zusammenstellung der Resultate von C.

Die 40,31 % Formaldehydlaktose ergab beim Auflösen und Wiedereindampfen	CH_2O-Gehalt des Abdampfproduktes in %	Molares Milchzucker-Formaldehydverhältnis
das 1. Mal	35.45	1 : 6,58
„ 2. „	29,72	1 : 5,07
„ 3. „	25,17	1 : 4,03
„ 4. „	18,95	1 : 2,80
„ 5. „	15,56	1 : 2,21
„ 6. „	10,09	1 : 1,34

Die Versuche von A und B haben gezeigt, daß man durch Änderung der Mengenverhältnisse von Formaldehyd und Milchzucker-Formaldehydlaktose beliebiger Zusammensetzung bis zu einem Höchstgehalt von 39 % Formaldehyd erhalten kann. Ebenso lassen sich, wie die Versuche unter C zeigen, durch Auflösen fertiger Formaldehydlaktose mit

Wasser und nochmaligem Abdampfen im Vakuum zur Trockne auch hier Produkte mit beliebigem Formaldehydgehalt herstellen. Annähernd ganzzahlig molare Formaldehydlaktoseverhältnisse wurden entweder nur zufällig oder nur dann erreicht, wenn die Mengenverhältnisse zwischen Formaldehyd und Milchzucker durch langwieriges Ausprobieren abgestimmt waren. Die fertigen Trockenpräparate dissozierten in wäßriger Lösung schnell in ihre Komponenten, was durch Auflösen und wiederholtes Abdampfen einerseits und die Ermittlung des gesamten Formaldehydgehaltes andererseits gezeigt wurde. Der Formaldehydgehalt der wiederholt abgedampften Produkte wurde immer geringer, ohne daß hierbei ein Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten wurde.

Ein Teil des Formaldehyds destillierte mit den flüchtigen Wasserdämpfen über, der andere wurde von dem übrigbleibenden Milchzucker zurückgehalten, nicht anders als bei der Destillation wäßriger Formaldehydlösungen, wo, wie Auerbach[1]) in seinen Studien über Formaldehyd nachwies, ein niedrig siedender Anteil in die Vorlage übergeht, ein höher siedender Anteil zurückbleibt, und zwar ist der Rückstand stets reicher an Formaldehyd als die ursprüngliche Lösung. Bei noch weiterem Destillieren konzentriert sich letztere noch mehr, bis kein Wasser mehr vorhanden ist und der Formaldehyd sich zu Paraformaldehyd polymerisiert und zurückbleibt.

Ähnlich waren die Verhältnisse beim 40,31 %igem Formaldehydprodukt[2]) gelagert. Bei Verwendung des zu großen Formaldehydüberschusses konnte sich nur ein bestimmter Teil des Formaldehyds mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Bei Produkten über 39 % Formaldehyd war die Formaldehydaufnahmefähigkeit in Milchzucker erreicht,

---

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 22, 1905, 617.
[2]) l. c.

und es mußte sich demnach der Überschuß des Formaldehyds, genau wie beim Eindampfen wäßriger Formaldehydlösungen, zu Paraformaldehyd polymerisieren.

Alle Produkte hatten die charakteristischen Eigenschaften ihrer Komponenten. Keines zeigte kristallinische Struktur, alle lösten sich in 90 %igem Alkohol und in Wasser, alle zogen beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit an. Im allgemeinen nahm die Löslichkeit in Alkohol und die Hygroskopität mit steigendem Formaldehydgehalt zu. Keines aller dieser Produkte unter II unterschied sich, außer durch seinen Formaldehydgehalt, in irgendeiner charakteristischen Eigenschaft von dem anderen.

Da die Komponenten niemals im unveränderlichen stöchiometrischen Verhältnisse gebunden blieben, so fehlt diesen Formaldehyd-Milchzuckeradditionsprodukten eines der Hauptkriterien einer chemischen Verbindung.

III. Formaldehydmaltose.

Es existiert ferner noch ein Patent,[1]) bei welchem Formaldehyd in ähnlicher Weise auf trockenes Malzextrakt einwirkt. Es sollen hierbei nach Angabe des Patentinhabers Produkte erhalten werden, die, wie schon aus der Bezeichnung Pentamethanalmaltosat hervorgeht, eine Zusammensetzung von 1 Molekül Malzzucker und 5 Molekülen Formaldehyd haben.

Zur wissenschaftlichen Nachprüfung kommt dieses Patent nicht in Frage, da hierzu Malzextrakt verwendet wird, ein Stoff, der ein Gemisch verschiedener, teilweise unkontrollierbarer Körper darstellt. Der Hauptsache nach besteht Malzextrakt aus Maltose, welche auch zu den folgenden Versuchen verwendet wurde.

---

[1]) Patentschr. Nr. 255671 v. 19. 2. 1911.

1. Versuch:

5 g Maltose, 3 g Wasser und 1,5 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung wurden durch Erwärmen gelöst und, wie die Versuche unter II, zur Trockne abgedampft.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,0852 g des Endproduktes = 5,8 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,1741 g CH_2O,

d. i. 8,35 % Formaldehyd.

Molares Maltose-Formaldehydverhältnis 1 : 1,29.

2. Versuch:

5 g Maltose und 5 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,9252 g Substanz = 21,1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,6334 g CH_2O,

d. i. 21,65 % Formaldehyd.

Molares Maltose-Formaldehydverhältnis 1 : 3,31.

3. Versuch:

5 g Maltose und 7,5 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,6004 g Substanz = 25,1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,7535 g CH_2O,

d. i. 28,98 % Formaldehyd.

Molares Maltose-Formaldehydverhältnis 1 : 4,89.

4. Versuch:

5 g Maltose und 10 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

1,2604 g Substanz = 14,2 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,4263 g CH_2O,

d. i. 33,82 % Formaldehyd.

Molares Maltose-Formaldehydverhältnis 1 : 6,13.

Die erhaltenen Formaldehyd-Maltoseprodukte hatten alle eine gelbe Farbe und glichen in der Konsistenz und den übrigen Eigenschaften genau denen der Formaldehydlaktose.

Tabelle V.

Zusammenstellung der erhaltenen Formaldehyd-Maltoseprodukte.

Versuch Nr.	CH_2O-Gehalt des Produktes in %	Molares Maltose-Formaldehydverhältnis
1	8,35	1 : 1,29
2	21,65	1 : 3,31
3	28,98	1 : 4,89
4	33,82	1 : 6,13

Keines dieser Produkte unterschied sich physikalisch von dem anderen. Einfache ganzzahlig molare Maltose-Formaldehydverhältnisse und deshalb wohl definierte chemische Körper wurden auch hier nicht erhalten. Formaldehydmaltose verhält sich demnach genau so wie Formaldehydlaktose.

IV. Formaldehydsaccharose.

Der gebräuchlichste Vertreter der Rohrzuckergruppe ist der Rohrzucker selbst, der mit der Laktose und Maltose isomer ist.

Sein Verhalten gegen Formaldehyd wurde durch die folgenden vier Versuche studiert, wobei die Mengen-

verhältnisse und die Herstellungsbedingungen dieselben waren wie bei der Formaldehydmaltose.

1. Versuch:

5 g Saccharose, 3 g Wasser und 1,5 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,5180 g Substanz = 7,2 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,2161 g CH_2O,

d. i. 8,58 % Formaldehyd.

Molares Saccharose-Formaldehydverhältnis 1 : 1,13.

2. Versuch:

5 g Saccharose und 5 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,8014 g Substanz = 21 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,6304 g CH_2O,

d. i. 22,50 % Formaldehyd.

Molares Saccharose-Formaldehydverhältnis 1 : 3,48.

3. Versuch:

5 g Saccharose und 7,5 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,3682 g Substanz = 24,2 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,7265 g CH_2O,

d. i. 30,68 % Formaldehyd.

Molares Saccharose-Formaldehydverhältnis 1 : 5,31.

4. Versuch:

5 g Saccharose und 10 g einer ca. 35 %igen Formaldehydlösung.

Prüfung auf Formaldehyd.

2,4106 g Substanz = 29,3 ccm $\frac{n}{1}$ HCl, entsprechend 0,8796 g CH_2O,

d. i. 36,49 % Formaldehyd.

Molares Saccharose-Formaldehydverhältnis 1 : 6,84.

Die Formaldehyd-Saccharoseprodukte sind klare, wasserhelle, harte Massen und haben genau die Eigenschaften der früheren Formaldehydbiosen.

Tabelle VI.

Zusammenstellung der erhaltenen Formaldehyd-Saccharoseprodukte.

Versuch Nr.	CH_2O-Gehalt des Produktes in %	Molare Saccharose-Formaldehydverhältnis
1	8,58	1 : 1,13
2	22,50	1 : 3,48
3	30,68	1 : 5,31
4	36,49	1 : 6,84

Auch hier resultierten je nach der Menge des angewandten Formaldehyds und der Saccharose Produkte mit entsprechend verschiedenem Formaldehydgehalt. In keinem Falle war ein annähernd einfaches ganzzahlig molares Formaldehyd-Saccharoseverhältnis erreichbar. Wie auch bei den früheren Präparaten, war hier kein Produkt durch bestimmte Eigenschaften charakterisiert, auf Grund derer es als einheitliches, chemisches Individuum zu erkennen und von anderen zu unterscheiden war.

V. Quantitative Versuche mit variierenden Formaldehydmengen und mit variierender Formaldehydkonzentration bei den verschiedenen Biosen.

Da im Laufe der Untersuchung sich zeigte, daß einerseits die Anwendung verschiedener Biosen, andererseits die Konzentration der Formaldehydlösungen einen wesentlichen Einfluß auf den Formaldehydgehalt der Endprodukte hatte, wurden, um diese Frage zu klären, quantitative Parallelversuche mit verschiedenen Biosen und Formaldehyd und solche mit wechselnder Formaldehydkonzentration angesetzt. Ausgeführt wurden die Versuche im Wasserbade von 80°.

A. Formaldehydlaktose.

a) Auf dieselbe Menge Laktose wurden verschiedene Mengen einer 35%igen Formaldehydlösung einwirken gelassen.

1. 1 g Laktose + 1,2 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3452 g CH_2O.
2. 1 g Laktose + 1,43 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3933 g CH_2O.
3. 1 g Laktose + 1,9 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4863 g CH_2O.
4. 1 g Laktose + 2,38 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5754 g CH_2O.
5. 1 g Laktose + 2,86 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6574 g CH_2O.
6. 1 g Laktose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7430 g CH_2O.

b) Auf dieselbe Menge Laktose wurden verschiedene Mengen einer 25%igen Formaldehydlösung einwirken gelassen, aber derart, daß

die Mengenverhältnisse von Laktose und Formaldehyd hierbei dieselben blieben wie bei a.

1. 1 g Laktose + 1,67 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3510 g CH_2O.
2. 1 g Laktose + 2 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4020 g CH_2O.
3. 1 g Laktose + 2,67 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5028 g CH_2O.
4. 1 g Laktose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5779 g CH_2O.
5. 1 g Laktose + 4,0 ccm Formaldehydlösung (= 1,0 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6679 g CH_2O.
6. 1 g Laktose + 4,72 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7560 g CH_2O.

c) Auf dieselbe Menge Laktose wurden verschiedene Mengen einer 15%igen Formaldehydlösung einwirken gelassen, aber derart, daß die Mengenverhältnisse von Laktose und Formaldehyd dieselben blieben wie bei a.

1. 1 g Laktose + 2,78 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3617 g CH_2O.
2. 1 g Laktose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4098 g CH_2O.
3. 1 g Laktose + 4,45 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5085 g CH_2O.
4. 1 g Laktose + 5,55 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5899 g CH_2O.
5. 1 g Laktose + 6,67 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6720 g CH_2O.
6. 1 g Laktose + 7,87 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,8030 g CH_2O.

B. Formaldehydmaltose.

a) Parallelversuche mit Maltose, genau entsprechend der Versuchsanordnung bei A, a.

1. 1 g Maltose + 1,2 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3197 g CH_2O.
2. 1 g Maltose + 1,43 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3602 g CH_2O.
3. 1 g Maltose + 1,9 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4638 g CH_2O.
4. 1 g Maltose + 2,38 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5344 g CH_2O.
5. 1 g Maltose + 2,86 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6154 g CH_2O.
6. 1 g Maltose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7220 g CH_2O.

b) Parallelversuche mit Maltose, genau entsprechend A, b.

1. 1 g Maltose + 1,67 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3212 g CH_2O.
2. 1 g Maltose + 2 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3632 g CH_2O.
3. 1 g Maltose + 2,67 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4668 g CH_2O.
4. 1 g Maltose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5389 g CH_2O.
5. 1 g Maltose + 4,0 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6240 g CH_2O.
6. 1 g Maltose + 4,72 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7460 g CH_2O.

c) Parallelversuche mit Maltose, genau entsprechend A, c.

1. 1 g Maltose + 2,78 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3247 g CH_2O.

2. 1 g Maltose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3647 g CH_2O.
3. 1 g Maltose + 4,45 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4880 g CH_2O.
4. 1 g Maltose + 5,55 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5550 g CH_2O.
5. 1 g Maltose + 6,67 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6360 g CH_2O.
6. 1 g Maltose + 7,87 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7970 g CH_2O.

C. Formaldehydsaccharose.

a) Parallelversuche mit Saccharose, genau entsprechend A, a.

1. 1 g Saccharose + 1,2 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3782 g CH_2O.
2. 1 g Saccharose + 1,43 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4278 g CH_2O.
3. 1 g Saccharose + 1,9 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5389 g CH_2O.
4. 1 g Saccharose + 2,38 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6034 g CH_2O.
5. 1 g Saccharose + 2,86 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6619 g CH_2O.
6. 1 g Saccharose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7490 g CH_2O.

b) Parallelversuche mit Saccharose, genau entsprechend A, b.

1. 1 g Saccharose + 1,67 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3828 g CH_2O.
2. 1 g Saccharose + 2,00 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4398 g CH_2O.

3. 1 g Saccharose + 2,67 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5419 g CH_2O.
4. 1 g Saccharose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6289 g CH_2O.
5. 1 g Saccharose + 4,0 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7280 g CH_2O.
6. 1 g Saccharose + 4,72 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7745 g CH_2O.

c) Parallelversuche mit Saccharose, genau entsprechend A, c.

1. 1 g Saccharose + 2,78 ccm Formaldehydlösung (= 0,417 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,3888 g CH_2O.
2. 1 g Saccharose + 3,33 ccm Formaldehydlösung (= 0,50 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,4442 g CH_2O.
3. 1 g Saccharose + 4,45 ccm Formaldehydlösung (= 0,667 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,5524 g CH_2O.
4. 1 g Saccharose + 5,55 ccm Formaldehydlösung (= 0,833 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,6589 g CH_2O.
5. 1 g Saccharose + 6,67 ccm Formaldehydlösung (= 1,00 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,7655 g CH_2O.
6. 1 g Saccharose + 7,87 ccm Formaldehydlösung (= 1,18 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit 0,8180 g CH_2O.

Tabelle VII.

Formaldehydeinwirkungsprodukte, hergestellt mit variierenden Mengen einer 35 %igen Formaldehydlösung.

Versuch Nr.	Auf 1 g Biose gelangte CH_2O zur Einwirkung in g	CH_2O-Gehalt des hierbei erhaltenen Endproduktes		
		Formaldehydlaktose in g	Formaldehydmaltose in g	Formaldehydsaccharose in g
1	0,417	0,3452	0,3179	0,3782
2	0,500	0,3933	0,3602	0,4278
3	0,667	0,4863	0,4638	0,5389
4	0,883	0,5754	0,5344	0,6034
5	1,000	0,6574	0,6154	0,6619
6	1,180	0,7430	0,7220	0,7490

Tabelle VIII.

Formaldehydeinwirkungsprodukte, hergestellt mit variierenden Mengen einer 25 %igen Formaldehydlösung.

Versuch Nr.	Auf 1 g Biose gelangte CH_2O zur Einwirkung in g	CH_2O-Gehalt des hierbei erhaltenen Endproduktes		
		Formaldehydlaktose in g	Formaldehydmaltose in g	Formaldehydsaccharose in g
1	0,417	0,3510	0,3212	0,3828
2	0,500	0,4020	0,3632	0,4398
3	0,667	0,5028	0,4668	0,5419
4	0,883	0,5779	0,5389	0,6289
5	1,000	0,6679	0,6240	0,7280
6	1,180	0,7560	0,7460	0,7745

Tabelle IX.

Formaldehydeinwirkungsprodukte, hergestellt mit variierenden Mengen einer 15 %igen Formaldehydlösung.

Versuch Nr.	Auf 1 g Biose gelangte CH_2O zur Einwirkung in g	CH_2O-Gehalt des hierbei erhaltenen Endproduktes		
		Formaldehydlaktose in g	Formaldehydmaltose in g	Formaldehydsaccharose in g
1	0,417	0,3617	0,3247	0,3888
2	0,500	0,4098	0,3647	0,4442
3	0,667	0,5088	0,4880	0,5524
4	0,883	0,5899	0,5550	0,6589
5	1,000	0,6720	0,6360	0,7655
6	1,180	0,8030	0,7970	0,8180

Die erhaltenen Resultate zunächst in Tabelle VII ergaben, daß bei Anwendung verschiedener Zuckerarten Produkte von verschieden hohem Formaldehydgehalt erhalten wurden, und zwar stieg der Formaldehydgehalt der Reihe nach bei Maltose, Laktose, Saccharose. Dies wird auch durch Tabelle VIII und IX bestätigt.

Aus dem Vergleich der Tabellen VII, VIII und IX geht ferner hervor, daß es keineswegs gleichgültig war, ob bei der Darstellung eines Präparates dieselbe Formaldehydmenge in 35 %iger oder 25 %iger oder 15 %iger Lösung verwendet wurde. Es konnte also experimentell festgestellt werden, daß mit fallender Formaldehydkonzentration bezw. steigendem Volumen der Reaktionsflüssigkeit der Formaldehydgehalt der Endprodukte stieg. Auch stehen die Ergebnisse meiner Untersuchungen vollständig im Einklang mit denen Auerbachs, daß bei der Destillation wäßriger Formaldehydlösungen das Destillat stets ärmer an CH_2O ist als der Rückstand. Die Erscheinung, daß die verdünnteren Formaldehydlösungen ein höher prozentiges Endprodukt ergeben, ließe sich damit erklären, daß in verdünnteren Lösungen sich mehr einfache

Formaldehydmolekeln befinden als in konzentrierteren, und daß diese einfachen Molekeln leichter von der Zuckerart aufgenommen werden.

VI. Über die Alkohollöslichkeit der Formaldehydbiosen.

Alle hergestellten Formaldehydbiosen besitzen eine weit größere Alkohollöslichkeit als die Biosen allein. Es war nun festzustellen, ob diese Löslichkeit auf eine besondere Eigenschaft dieser Formaldehydbiosen beruht, was auf eine chemische Verbindung des Formaldehyds und der Biose hinweisen könnte, oder ob hier andere Umstände eine Rolle spielen.

Bei diesen Lösungen, vor allen Dingen bei den Formaldehydlaktosen, trat die merkwürdige Erscheinung auf, daß nach kurzer Zeit die Laktose sich nahezu quantitativ kristallinisch abschied. Durch dieses Verhalten wurde die Aufmerksamkeit auf den Formaldehyd gelenkt. Es entstand die Vermutung, daß der Formaldehyd als solcher bei dem Lösungsvorgange eine wesentliche Rolle spielt. Dieser Vermutung widersprach auch nicht die Tatsache, daß Produkte mit höherem Formaldehydgehalt leichter in Alkohol löslich sind als solche mit niedrigerem.

Der Formaldehyd scheint hier ohne Zweifel die lösende Wirkung auf die Zuckerart zu besitzen, und je mehr er in der Mischung Alkohol-Formaldehydbiose sich chemisch[1]) mit dem Alkohol verbindet, desto größer muß die Zuckerausscheidung sein. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde auch noch durch folgenden Versuch bestätigt.

---

[1]) Wie orientierende Versuche zeigten, verhält sich Formaldehyd Alkohol gegenüber in der Kälte ebenso wie Acetaldehyd. Vgl. H. L. de Leeuw, Über das System Acetaldehyd-Äthylalkohol, in Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 1911, 284.

Eine Lösung von Formaldehyd in Alkohol (hergestellt durch Einleiten von CH_2O in der Kälte) vermochte je nach dem Formaldehydgehalt größere Mengen der Biosen zu lösen als reiner Alkohol allein.

VII. Untersuchungen über die Anwendbarkeit der van Bemmelenschen Adsorptionsformel.

In vorstehenden Arbeiten konnte bewiesen werden, daß Formaldehyd mit Zuckerarten unter gewissen Bedingungen jedes Verhältnis eingeht, und daß keines der erhaltenen Produkte sich in irgendeiner Eigenschaft von den übrigen Präparaten und seinen Komponenten unterscheidet. Es konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden, die für eine chemische Verbindung sprechen würden.

Die nächste Frage wäre nun: Sind die erhaltenen Endprodukte nur lose Gemische von Formaldehyd und Milchzucker? Die Eigenschaft des Formaldehyds, der im gasförmigen Zustande nicht beständig ist, sondern sich sofort zu Paraformaldehyd polymerisieren müßte, und andererseits das negative Ergebnis von Milchzuckerkristallen beim Eindampfen wäßriger Lösungen von Präparaten lassen die Frage verneinen.

Die Produkte scheinen vielmehr entstanden zu sein durch eine gegenseitige, molekulare Durchdringung der Komponenten, ähnlich wie sich Zucker in Wasser löst. Es liegt hier entweder eine feste Lösung vor oder es treten Adsorptionserscheinungen auf. Welche Art der gegenseitigen molekularen Durchdringung hier vorliegt, soll versucht werden, durch die weiteren Untersuchungen zu klären.

Die Endprodukte sind feste Stoffe. Um sie darzustellen, läßt man beide Komponenten in wäßriger Lösung aufeinander einwirken. Die Verhältnisse, die in einer

wäßrigen Formaldehydlösung vorliegen, hat Auerbach[1]) eingehend studiert, daß hier ein sehr verwickeltes Gleichgewicht zwischen einfachen und polymeren Formaldehydmolekeln besteht. Wie schon bei den Ergebnissen mit verschiedener Formaldehydkonzentration hervorgehoben wurde, scheinen gerade die in wäßriger Lösung sich befindlichen einfachen Formaldehydmolekeln bei der Entstehung der Produkte die wesentlichste Rolle zu spielen. In den weiteren Betrachtungen wurde dieser einfache Fall zugrunde gelegt, d. h. es wurde angenommen, daß man es hier mit Milchzucker und einfachen Formaldehydmolekeln zu tun hat, und daß hier eine Flüssigkeit vorliegt, worin das gasförmige CH_2O gelöst ist. Es bestehen also Verhältnisse, auf die allem Anschein nach das Henrysche Gesetz anwendbar sein sollte.

Zum experimentellen Nachweis wurden konstante Volumina Formaldehydlösung von variierender Konzentration mit konstanten Gewichtsmengen einer Zuckerart zusammengebracht. Die Mischung wurde gelöst und dann im Vakuum bis zu 3 mm Druck über siedendem Wasserbade (um eine möglichst gleichmäßige Wärmequelle zu haben) zur Trockne abgedampft. Um den Eintritt von Wasserdämpfen in den Vakuumraum durch den Regulierhahn unmöglich zu machen, wurde noch ein Chlorkalziumapparat, wie er zu Verbrennungen gebraucht wird, vorgelegt.

Um hier das Henrysche Gesetz anwenden zu können, war es nötig, die Formaldehydkonzentration im Endprodukt (C_ω) und die Formaldehydkonzentration in der Reaktionsflüssigkeit zu kennen ($= C_\lambda$). Letztere war bekannt, erstere wurde durch die Sulfitmethode im fertigen Endprodukt ermittelt.

---

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 22, 1905, 606.

A. Formaldehydlaktose.

1. 0,5 g Laktose + 5 ccm (3,1221 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_1} = 0{,}1561$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_1} =$) 0,090 06 g CH_2O.
2. 0,5 g Laktose + 5 ccm (6,9346 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_2} = 0{,}3467$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_2} =$) 0,181 621 g CH_2O.
3. 0,5 g Laktose + 5 ccm (10,7697 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_3} = 0{,}5385$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_3} =$) 0,268 679 g CH_2O.
4. 0,5 g Laktose + 5 ccm (13,8692 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_4} = 0{,}6935$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_4} =$) 0,309 206 g CH_2O.
5. 0,5 g Laktose + 5 ccm (18,8125 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_5} = 0{,}9406$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_5} =$) 0,381 254 g CH_2O.
6. 0,5 g Laktose + 5 ccm (23,2155 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_6} = 1{,}1608$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_6} =$) 0,420 28 g CH_2O.
7. 0,5 g Laktose + 5 ccm (26,9677 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_7} = 1{,}3484$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_7} =$) 0,499 833 g CH_2O.
8. 0,5 g Laktose + 5 ccm (30,5203 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_8} = 1{,}5260$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_8} =$) 0,579 386 g CH_2O.
9. 0,5 g Laktose + 5 ccm (34,7231 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_9} = 1{,}7362$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_9} =$) 0,636 429 g CH_2O.
10. 0,5 g Laktose + 5 ccm (38,2005 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_{10}} = 1{,}9100$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_{10}} =$) 0,696 464 g CH_2O.

B. Formaldehydmaltose.

1. 0,5 g Maltose + 5 ccm (3,1221 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_1} = 0,1561 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_1} =) 0,087 058 g CH_2O.
2. 0,5 g Maltose + 5 ccm (6,9346 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_2} = 0,3467 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_2} =) 0,174 116 g CH_2O.
3. 0,5 g Maltose + 5 ccm (10,7697 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_3} = 0,5385 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_3} =) 0,264 176 g CH_2O.
4. 0,5 g Maltose + 5 ccm (13,8692 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_4} = 0,6935 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_4} =) 0,288 192 g CH_2O.
5. 0,5 g Maltose + 5 ccm (18,8125 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_5} = 0,9406 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_5} =) 0,372 248 g CH_2O.
6. 0,5 g Maltose + 5 ccm (23,2155 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_6} = 1,1608 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_6} =) 0,414 276 g CH_2O.
7. 0,5 g Maltose + 5 ccm (26,9677 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_7} = 1,3484 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_7} =) 0,489 326 g CH_2O.
8. 0,5 g Maltose + 5 ccm (30,5203 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_8} = 1,5260 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_8} =) 0,570 380 g CH_2O.
9. 0,5 g Maltose + 5 ccm (34,7231 %) CH_2O-Lösung (C_{λ_9} = 1,7362 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit (C_{ω_9} =) 0,655 937 g CH_2O.
10. 0,5 g Maltose + 5 ccm (38,2005 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_{10}}$ = 1,9100 g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_{10}}$ =) 0,708 472 g CH_2O.

C. Formaldehydsaccharose.

1. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (3,1221 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_1} = 0{,}1561$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_1} =$) 0,094 563 g CH_2O.
2. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (6,9346 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_2} = 0{,}3467$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_2} = 0{,}195\,130$ g CH_2O.
3. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (10,7697 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_3} = 0{,}5385$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_3} =$) 0,279 683 g CH_2O.
4. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (13,8692 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_4} = 0{,}6935$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_4} =$) 0,339 226 g CH_2O.
5. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (18,8125 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_5} = 0{,}9406$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_5} =$) 0,392 260 g CH_2O.
6. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (23,2155 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_6} = 1{,}1608$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_6} =$) 0,429 286 g CH_2O.
7. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (26,9677 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_7} = 1{,}3484$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_7} =$) 0,507 338 g CH_2O.
8. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (30,5203 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_8} = 1{,}5260$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_8} =$) 0,591 394 g CH_2O.
9. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (34,7231 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_9} = 1{,}7362$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_9} =$) 0,619 913 g CH_2O.
10. 0,5 g Saccharose + 5 ccm (38,2005 %) CH_2O-Lösung ($C_{\lambda_{10}} = 1{,}9100$ g CH_2O) ergab ein Endprodukt mit ($C_{\omega_{10}} =$) 0,675 450 g CH_2O.

In den folgenden drei Tabellen sind der Formaldehyd-

gehalt in den einzelnen Biosen $= C_\omega$ und der Formaldehydgehalt in der ursprünglichen Versuchslösung $= C_\lambda$ zusammengestellt. Die berechneten Werte von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ sind in der vierten Längsspalte enthalten.

Tabelle X.

Aufnahme von Formaldehyd durch 0,5 g Laktose bei konstanter Temperatur, konstantem Flüssigkeitsvolumen, aber wechselnder CH_2O-Menge.

Versuch Nr.	C_λ	C_ω	$\frac{C_\omega}{C_\lambda}$
1	0,1561	0,090 060	0,5769
2	0,3467	0,181 621	0,5267
3	0,5385	0,268 679	0,4993
4	0,6935	0,309 206	0,4458
5	0,9406	0,381 254	0,4053
6	1,1608	0,420 280	0,3621
7	1,3484	0,499 833	0,3611
8	1,5260	0,579 386	0,3797
9	1,7362	0,636 424	0,3666
10	1,9100	0,696 464	0,3645

Mittel von $\frac{C_\omega}{C_\lambda} = 0{,}4288$

Tabelle XI.

Aufnahme von Formaldehyd durch 0,5 g Maltose bei konstanter Temperatur, konstantem Flüssigkeitsvolumen, aber wechselnder CH_2O-Menge.

Versuch Nr.	C_λ	C_ω	$\frac{C_\omega}{C_\lambda}$
1	0,1561	0,087 058	0,5577
2	0,3467	0,174 116	0,5022
3	0,5385	0,264 176	0,4906
4	0,6935	0,288 192	0,4156
5	0,9406	0,372 248	0,3958
6	1,1608	0,414 276	0,3569
7	1,3484	0,489 326	0,3629
8	1,5260	0,570 380	0,3738
9	1,7362	0,655 937	0,3778
10	1,9100	0,708 472	0,3709

Mittel von $\frac{C_\omega}{C_\lambda} = 0{,}4204$

Tabelle XII.

Aufnahme von Formaldehyd durch 0,5 g Saccharose bei konstanter Temperatur, konstantem Flüssigkeitsvolumen, aber wechselnder CH_2O-Menge.

Versuch Nr.	C_λ	C_ω	$\frac{C_\omega}{C_\lambda}$
1	0,1561	0,094 563	0,6058
2	0,3467	0,195 130	0,5628
3	0,5385	0,279 683	0,5194
4	0,6935	0,339 226	0,4892
5	0,9406	0,390 260	0,4149
6	1,1608	0,429 286	0,3698
7	1,3484	0,507 338	0,3763
8	1,5260	0,591 394	0,3877
9	1,7362	0,619 913	0,3570
10	1,9100	0,675 450	0,3536

Mittel von $\frac{C_\omega}{C_\lambda} = 0{,}4437$

Aus den drei Tabellen geht hervor, daß das Verhältnis $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ niemals konstant war. Es wurde daher weiter untersucht, ob hier eine Adsorption auftritt.

Unter der Annahme, daß hier bei der Darstellung der Formaldehydprodukte Adsorptionserscheinungen auftreten, so müßte die Verteilung des Formaldehyds zwischen der Zuckerart und der ursprünglichen Lösung nach der einfachen von van Bemmelen zuerst aufgestellten Adsorptionsformel[1]) $\frac{C_1^n}{C_2} = K$ oder im vorstehenden Falle $\frac{C_\omega^n}{C_\lambda} = K$ erfolgen, wobei C_ω die Konzentration des Adsorbendums im Adsorbens, C_λ die Konzentration des Adsorbendums in der ursprünglichen Lösung und n $(n > 1)$ und K Konstanten darstellen.

Da $\frac{C_{\omega_1}^n}{C_{\lambda_1}} = K$ und $\frac{C_{\omega_2}^n}{C_{\lambda_2}} = K$, muß $\frac{C_{\omega_1}^n}{C_{\lambda_1}} = \frac{C_{\omega_2}^n}{C_{\lambda_2}}$ sein, und hieraus kann die Unbekannte n berechnet werden.

Durch Vergleichen zweier aufeinanderfolgenden Versuche wurde K eliminiert und dann der Wert von n ermittelt.

Wert von n bei der Formaldehydlaktose.

1. $\frac{C_{\omega_1}}{C_{\lambda_1}} = \frac{C_{\omega_2}}{C_{\lambda_2}}$

oder die Worte eingesetzt

$$\frac{0{,}090\,06^n}{0{,}1561} = \frac{0{,}181\,621^n}{0{,}3467}$$

oder

$$n \log 900{,}6 - \log 1561 = n \log 1816{,}21 - \log 3467$$

---

[1]) W. Nernst, Theoret. Chemie 422.

oder

$$n(\log\ 900{,}6 - \log\ 1816{,}21) = \log\ 1561 - \log\ 3467$$

oder

$$n = \frac{\log\ 1561 - \log\ 3467}{\log\ 900{,}6 - \log\ 1816{,}21} = 1{,}18.$$

2. $\frac{C_{\omega_2}{}^n}{C_{\lambda_2}} = \frac{C_{\omega_3}{}^n}{C_{\lambda_3}}$ oder $\frac{0{,}181\,621^n}{0{,}3467} = \frac{0{,}268\,679^n}{0{,}5385}$; $n = 1{,}13.$

3. $\frac{C_{\omega_3}{}^n}{C_{\lambda_3}} = \frac{C_{\omega_4}{}^n}{C_{\lambda_4}}$; $n = 1{,}80.$

4. $\frac{C_{\omega_4}{}^n}{C_{\lambda_4}} = \frac{C_{\omega_5}{}^n}{C_{\lambda_5}}$; $n = 1{,}45.$

5. $\frac{C_{\omega_5}{}^n}{C_{\lambda_5}} = \frac{C_{\omega_6}{}^n}{C_{\lambda_6}}$; $n = 2{,}16.$

6. $\frac{C_{\omega_6}{}^n}{C_{\lambda_6}} = \frac{C_{\omega_7}{}^n}{C_{\lambda_7}}$; $n = 0{,}87.$

7. $\frac{C_{\omega_7}{}^n}{C_{\lambda_7}} = \frac{C_{\omega_8}{}^n}{C_{\lambda_8}}$; $n = 0{,}83.$

8. $\frac{C_{\omega_8}{}^n}{C_{\lambda_8}} = \frac{C_{\omega_9}{}^n}{C_{\lambda_9}}$; $n = 1{,}38.$

9. $\frac{C_{\omega_9}{}^n}{C_{\lambda_9}} = \frac{C_{\omega_{10}}{}^n}{C_{\lambda_{10}}}$; $n = 1{,}06.$

10. $\frac{C_{\omega_{10}}{}^n}{C_{\lambda_{10}}} = \frac{C_{\omega_1}{}^n}{C_{\lambda_1}}$; $n = 1{,}23.$

Mittel von $n = 1{,}319.$

Wert von n bei der Formaldehydmaltose.

1. $\frac{C_{\omega_1}{}^n}{C_{\lambda_1}} = \frac{C_{\omega_2}{}^n}{C_{\lambda_2}}$; $n = 1{,}15.$

2. $\frac{C_{\omega_2}{}^n}{C_{\lambda_2}} = \frac{C_{\omega_3}{}^n}{C_{\lambda_3}}$; $n = 1{,}08.$

3. $\frac{C_{\omega_3}{}^n}{C_{\lambda_3}} = \frac{C_{\omega_4}{}^n}{C_{\lambda_4}}$; $n = 2{,}86.$

4. $\frac{C_{\omega_4}{}^n}{C_{\lambda_4}} = \frac{C_{\omega_5}{}^n}{C_{\lambda_5}}$; $n = 1{,}19.$

5. $\frac{C_{\omega_5}{}^n}{C_{\lambda_5}} = \frac{C_{\omega_6}{}^n}{C_{\lambda_6}}$; $n = 1{,}96.$

6. $\frac{C_{\omega_6}{}^n}{C_{\lambda_6}} = \frac{C_{\omega_7}{}^n}{C_{\lambda_7}}$; $n = 0{,}90.$

7. $\frac{C_{\omega_7}{}^n}{C_{\lambda_7}} = \frac{C_{\omega_8}{}^n}{C_{\lambda_8}}$; $n = 0{,}80.$

8. $\frac{C_{\omega_8}{}^n}{C_{\lambda_8}} = \frac{C_{\omega_9}{}^n}{C_{\lambda_9}}$; $n = 0{,}92.$

9. $\frac{C_{\omega_9}{}^n}{C_{\lambda_9}} = \frac{C_{\omega_{10}}{}^n}{C_{\lambda_{10}}}$; $n = 1{,}24.$

10. $\frac{C_{\omega_{10}}{}^n}{C_{\lambda_{10}}} = \frac{C_{\omega_1}{}^n}{C_{\lambda_1}}$; $n = 1{,}19.$

Mittel von $n = 1{,}329.$

Wert von n bei der Formaldehydsaccharose.

1. $\frac{C_{\omega_1}{}^n}{C_{\lambda_1}} = \frac{C_{\omega_2}{}^n}{C_{\lambda_2}}$; $n = 1{,}10.$

2. $\frac{C_{\omega_2}{}^n}{C_{\lambda_2}} = \frac{C_{\omega_3}{}^n}{C_{\lambda_3}}$; $n = 1{,}22.$

3. $\frac{C_{\omega_3}{}^n}{C_{\lambda_3}} = \frac{C_{\omega_4}{}^n}{C_{\lambda_4}}$; $n = 1{,}30.$

4. $\frac{C_{\omega_4}{}^n}{C_{\lambda_4}} = \frac{C_{\omega_5}{}^n}{C_{\lambda_5}}$; $n = 2{,}89.$

5. $\frac{C_{\omega_5}{}^n}{C_{\lambda_5}} = \frac{C_{\omega_6}{}^n}{C_{\lambda_6}}$; $n = 2{,}21.$

6. $\frac{C_{\omega_6}{}^n}{C_{\lambda_6}} = \frac{C_{\omega_7}{}^n}{C_{\lambda_7}}$; $n = 0{,}90.$

7. $\frac{C_{\omega_7}{}^n}{C_{\lambda_7}} = \frac{C_{\omega_8}{}^n}{C_{\lambda_8}}$; $n = 0{,}80.$

8. $\frac{C_{\omega_8}{}^n}{C_{\lambda_8}} = \frac{C_{\omega_9}{}^n}{C_{\lambda_9}}$; $n = 2{,}75.$

9. $\frac{C_{\omega_9}{}^n}{C_{\lambda_9}} = \frac{C_{\omega_{10}}{}^n}{C_{\lambda_{10}}}$; $n = 1{,}11.$

10. $\frac{C_{\omega_{10}}{}^n}{C_{\lambda_{10}}} = \frac{C_{\omega_1}{}^n}{C_{\lambda_1}}$; $n = 1{,}27.$

Mittel von $n = 1{,}555.$

Wie schon vorher erwähnt wurde, geht aus Versuchen hervor, daß $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ nicht konstant ist. Ferner ergibt sich aus vorstehender Berechnung, daß der Wert für n im Mittel zwar größer als 1 war, daß aber der große Unterschied der Einzelwerte für n (zwischen 0,80 und 2,90) nicht für Adsorptionserscheinungen spricht.

Nach van Bemmelen[1]) findet eine Adsorption, d. i. eine Verteilung eines gelösten Stoffes nach der Formel $\frac{C_\omega{}^n}{C_\lambda} = K$ zwischen einer Lösung und einem Kolloid statt, wobei die Konzentration der Lösung nicht proportional der adsorbierten Menge ist, da aus verdünnten Lösungen relativ

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 23, 321—372.

mehr adsorbiert wird als aus konzentrierteren und die Adsorption sich demnach assymptisch einem Grenzwert nähert.

Ich erhielt durch Zusammenbringen von Zucker und Formaldehydlösung eine echte Lösung und nach dem Abdampfen Produkte, die, aus verdünnteren Formaldehydlösungen hergestellt, einen höheren Formaldehydgehalt zeigten als die aus stärkeren Lösungen hergestellten. Die Werte von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ differierten um 0,2, und die von n waren im Mittel zwar größer als 1 (für Formaldehydlaktose = 1,319, für Formaldehydmaltose 1,329 und für Formaldehydsaccharose 1,555), aber infolge der großen Differenz zwischen 0,80 und 2,90 kann die Einwirkung von Formaldehyd auf Biosen in wäßriger Lösung und nachherigem Abdampfen nicht als Absorption bezeichnet werden.

Der Reaktionsverlauf von Formaldehyd auf Laktose, Maltose, Saccharose wurde veranschaulicht durch die Kurven 1, 2 und 3, wobei C_λ als Abszisse und C_ω als Ordinate in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen wurden. Die 3 Kurven zeigen verschiedene Unebenheiten, gleichen aber sehr einander. Diese in ein Koordinatensystem (Fig. 4) eingetragen, laufen größtenteils parallel miteinander, nur zwischen dem 8. und 9. Versuch kreuzen sich die Formaldehydmaltose und die Formaldehydsaccharose, was vielleicht in der Abscheidung von Paraformaldehyd seine Erklärung finden dürfte. Keine der Kurven ähnelt aber denen der festen Lösung oder Adsorption, wofür für erstere die Gerade, für letztere die unstete Kurve[1]) charakteristisch ist.

---

[1]) Freundlich, Kolloidzeitschr. 3, 212.

Fig. 1.

Formaldehydlaktose $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$

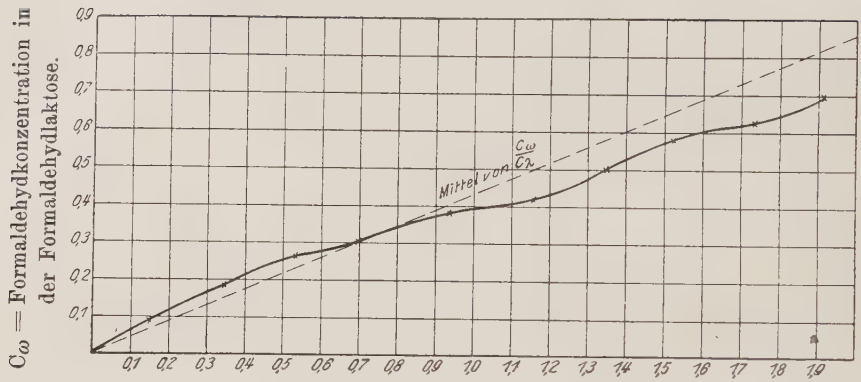


Fig. 2.

Formaldehydmaltose $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$

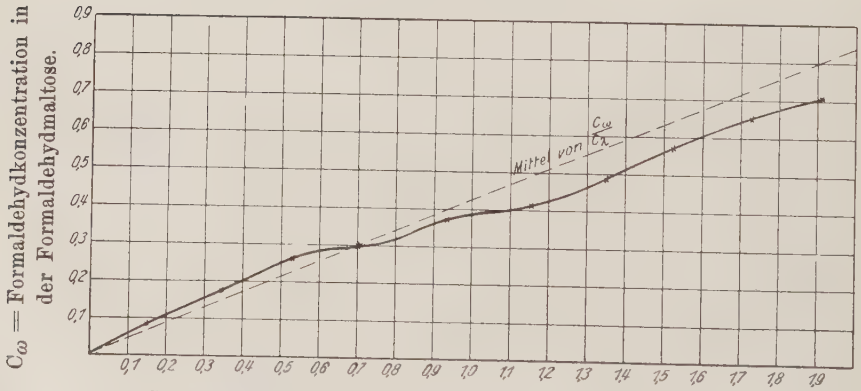
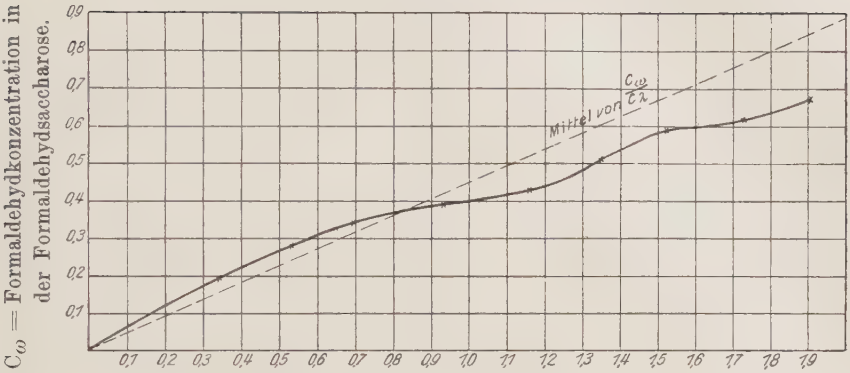


Fig. 3.

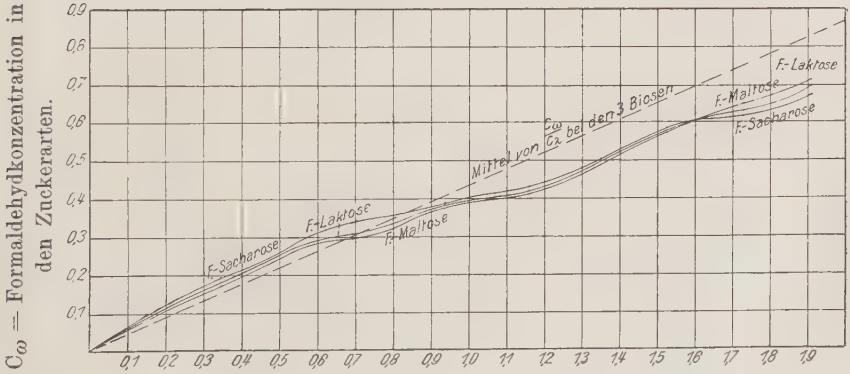
Formaldehydsaccharose $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$



C_λ = Formaldehydkonzentration in der Versuchslösung.

Fig. 4.

$\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ bei den 3 Biosen.



C_λ = Formaldehydkonzentration in der Versuchslösung.

Fig. 5.

Formaldehydkonzentration: Dichte.

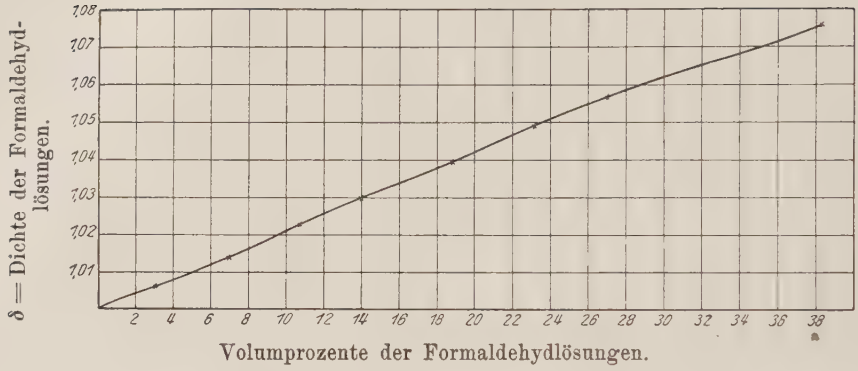
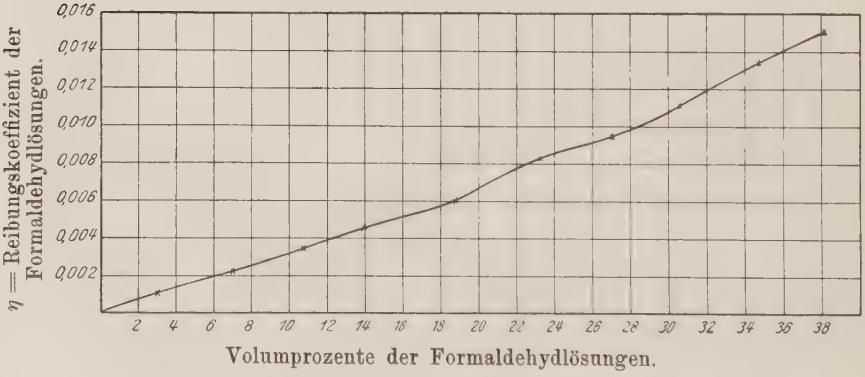


Fig. 6.

Formaldehydkonzentration: Innere Reibung.



VIII. Untersuchungen über die Beziehung einiger physikalischer Eigenschaften der wäßrigen Zucker- und Formaldehydlösungen zu der Formaldehydaufnahmefähigkeit der Biosen.

A. Dichte und innere Reibung von Zuckerlösungen.

Ich ging von der Tatsache aus, daß die Vertreter der Rohrzuckergruppe trotz des gleichen Molekulargewichtes verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben. In chemischer Beziehung sind die Disaccharide Anhydridverbindungen der einfachen Zucker, Derivate der Hexosen. Der Rohrzucker besteht nach der Inversion aus 1 Mol. Dextrose und 1 Mol. Lävulose, der Milchzucker aus 1 Mol. Dextrose und 1 Mol. Galaktose, der Malzzucker aus 2 Mol. Dextrose, und letztere wieder, die Monisaccharide, sind hinsichtlich ihrer Konstitution auch verschieden.

In physikalischer Beziehung ist hier die Ungleichheit der spezifischen Gewichte und die Viskosität von wäßrigen Bioselösungen auffallend. Zur Messung derselben wurden die Biosen in derselben Konzentration wie unter VII. verwendet, also 5,0 g einer Zuckerart + 50 g Wasser.

a) Dichte.

Ausgeführt wurden die Messungen mit Hilfe eines Pyknometers bei 20°.

Tabelle XIII.

Spezifische Gewichte bei 20° von			
Wasser = δ	Laktose = δ_1	Maltose = δ_2	Saccharose = δ_3
0,998 31	1,0333	1,0312	1,0338

b) Viskosität.[1])

Die Zähigkeit der Zuckerlösungen wurde durch ihren Reibungskoeffizienten η gemessen, welcher nach dem Poiseuilleschen Gesetz durch Kapillarausfluß bestimmt wurde.

Als Viskosimeter diente eine Kapillare mit angeblasener Kugel, deren Inhalt durch Marken am oberen und unteren Ansatzrohr abgegrenzt war. Unten mündete das Kapillarrohr in ein Gefäß, welches stets das gleiche Flüssigkeitsvolumen enthielt. Durch Aufsaugen mittels der Wasserstrahlluftpumpe wurde der Behälter gefüllt und die Füllung unter eigenem Drucke zwischen den zwei Marken ausfließen lassen, wobei die Ausflußzeit mittels einer Stoopuhr bestimmt wurde. Zur Temperaturregulierung wurde die Kapillare (wie ein Kühlrohr) mit einem weiten Glasmantel umgeben, wodurch beständig Wasser von genau 20° floß.

Es wurden nur relative Reibungsbestimmungen ausgeführt unter Vergleichung von der Ausflußzeit der Zuckerlösung unter gleichen Umständen mit denen von Wasser. Die Ausflußzeiten mit τ, τ_1, τ_2, τ_3 und die spezifischen Gewichte mit δ, δ_1, δ_2, δ_3 bezeichnet, so verhalten sich die Reibungskoeffizienten $\eta : \eta_1 = \delta\tau : \delta_1\tau_1$.

Tabelle XIV.

Ausflußzeiten in Sekunden von			
Wasser $= \tau$	Laktose $= \tau_1$	Maltose $= \tau_2$	Saccharose $= \tau_3$
48,0	57,6	56,6	58,2
47,5	58,0	56,6	58,8
47,2	57,4	56,2	58,6
Mittel: 47,6	Mittel: 57,7	Mittel: 56,5	Mittel: 58,5

1. Reibungskoeffizient η_1 von Laktose bei 20°.

Nach der Formel $\eta : \eta_1 = \delta\tau : \delta_1\tau_1$. Nach Landolts Tabellen ist der Reibungskoeffizient von Wasser bei 20°:

[1]) F. Kohlrausch, Kleiner Leitfaden der prakt. Physik 133.

$\eta_{20} = 0{,}010\,164$. Die entsprechenden Werte in die obige Proportion eingesetzt $0{,}010\,164 : \eta_1 = (0{,}998\,31 \times 47{,}6)$
$: (1{,}0333 \times 57{,}7)$; $\eta_1 = 0{,}012\,754$.

2. Reibungskoeffizient η_2 von Maltose.

$\eta : \eta_2 = \delta\tau : \delta_2\tau_2$; $\eta_2 = 0{,}012\,455$.

3. Reibungskoeffizient η_3 von Saccharose.

$\eta : \eta_3 = \delta\tau : \delta_3\tau_3$; $\eta_3 = 0{,}012\,942$.

In folgender Tabelle sind die Werte von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$, n, δ, τ und η zusammengestellt.

Tabelle XV.

	Laktose	Maltose	Saccharose
$\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ (Mittel) =	0,428 8	0,420 4	0,443 7
n (Mittel) =	1,319	1,329	1,555
d =	1,033 3	1,031 2	1,033 8
τ (Mittel) =	57,7	56,5	58,5
η =	0,012 754	0,012 455	0,012 942

Vergleicht man die Dichten, die Ausflußgeschwindigkeiten und die Reibungskoeffizienten der wäßrigen Zuckerlösungen miteinander, so nehmen alle drei Werte von Maltose zu Laktose, zu Saccharose zu. Dieses gleiche Verhalten der drei Konstanten ist ohne Zweifel in der chemischen Verwandtschaft der drei Stoffe begründet.

Interessant ist aber der Vergleich dieser drei Konstanten mit den in Abschnitt VII bestimmten Werten von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ und n (es wurden die Mittel genommen). Hierbei zeigt sich die auffällige Erscheinung, daß die ersten Werte ebenfalls in gleicher Folge ansteigen, also sichtlich in näherer

Beziehung zu diesen stehen.[1]) Die Werte für n dagegen halten nicht diese Reihenfolge ein, eine Tatsache, auf die ich noch später eingehen werde.

B. Dichte und innere Reibung wäßriger Formaldehydlösungen.

Von den 10 Formaldehydlösungen verschiedener, bekannter Konzentration wurde die Dichte mittels eines Pyknometers und der Reibungskoeffizient, wie vorher, bei 20° bestimmt.

a) Spezifische Gewichte der Formaldehydlösungen.

Tabelle XVI.

Nr.	% von CH_2O	Spez. Gew. ϑ	Nr.	% von CH_2O	Spez. Gew. ϑ
I.	3,1221	1,0061	VI.	23,2155	1,0495
II.	6,9346	1,0141	VII.	26,9677	1,0563
III.	10,7697	1,0228	VIII.	30,5203	1,0637
IV.	13,8692	1,0299	IX.	34,7231	1,0695
V.	18,8125	1,0395	X.	38,2005	1,0760

b) Viskosität der Formaldehydlösungen.

Ausflußzeiten der Formaldehydlösungen.

Nr.	Ausflußzeit τ in Sek.	Mittel von τ	Nr.	Ausflußzeit τ in Sek.	Mittel von τ
I.	52,2 51,6 51,8	51,9	III.	62,0 61,8 62,0	61,9
II.	57,4 57,8 57,0	57,4	IV.	66,2 66,2 66,4	66,3

[1]) Ähnliche Feststellungen hat G. v. Georgievicz bei Sorptionserscheinungen von Säuren gemacht (Zeitschr. f. phys. Chem. **83** 1913, 269).

Nr.	Ausflußzeit τ in Sek.	Mittel von τ	Nr.	Ausflußzeit τ in Sek.	Mittel von τ
V.	73,0 72,4 72,8	72,7	VIII.	93,2 93,4 93,4	93,3
VI.	82,2 82,4 82,4	82,3	IX.	103,0 102,8 102,8	102,9
VII.	86,8 87,4 87,2	87,1	X.	110,0 110,0 110,0	110,0

1. Reibungskoeffizient η_I von der 3,1221 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_I = \vartheta\tau : \vartheta_I \tau_I$; $\eta_I = 0{,}011\,165$.
2. Reibungskoeffizient η_{II} von der 6,9346 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{II} = \vartheta\tau : \vartheta_{II} \tau_{II}$; $\eta_{II} = 0{,}012\,450$.
3. Reibungskoeffizient η_{III} von der 10,7697 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{III} = \vartheta\tau : \vartheta_{III} \tau_{III}$; $\eta_{III} = 0{,}013\,605$.
4. Reibungskoeffizient η_{IV} von der 13,869 22 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{IV} = \vartheta\tau : \vartheta_{IV} \tau_{IV}$; $\eta_{IV} = 0{,}014\,605$.
5. Reibungskoeffizient η_V von der 18,8125 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_V = \vartheta\tau : \vartheta_V \tau_V$; $\eta_V = 0{,}016\,164$.
6. Reibungskoeffizient η_{VI} von der 23,2155 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{VI} = \vartheta\tau : \vartheta_{VI} \tau_{VI}$; $\eta_{VI} = 0{,}018\,475$.
7. Reibungskoeffizient η_{VII} von der 26,9677 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{VII} = \vartheta\tau : \vartheta_{VII} \tau_{VII}$; $\eta_{VII} = 0{,}019\,679$.
8. Reibungskoeffizient η_{VIII} von der 30,5203 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{VIII} = \vartheta\tau : \vartheta_{VIII} \tau_{VIII}$; $\eta_{VIII} = 0{,}021\,227$.
9. Reibungskoeffizient η_{IX} von der 34,7231 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_{IX} = \vartheta\tau : \vartheta_{IX} \tau_{IX}$; $\eta_{IX} = 0{,}023\,602$.
10. Reibungskoeffizient η_X von der 38,2005 %igen CH_2O-Lösung: $\eta : \eta_X = \vartheta\tau : \vartheta_X \tau_X$; $\eta_X = 0{,}025\,323$.

Auerbach[1]) hatte in einem Diagramm die Konzentrationen von wäßrigen Formaldehydlösungen mit ihren spezifischen Gewichten verglichen und die Unebenheiten der resultierenden Kurve mit dem verwickelten Gleichgewicht in der Lösung erklärt.

In meiner graphischen Darstellung bedeuten die Abszissen Volumprozente und die Ordinaten spezifische Gewichte. Die Kurve verläuft schwach konkav gegen die Abszissenachse (Fig. 5).

Ein wesentlich anderes Bild erhält man, wenn man als Abszissen die Volumprozente und als Ordinaten die Reibungskoeffizienten nimmt. Von den berechneten Reibungskoeffizienten der Formaldehydlösungen wurde der Reibungskoeffizient des Wassers, $\eta_{20} = 0{,}010164$, subtrahiert und die Werte

I. 0,001001	VI. 0,008311
II. 0,002286	VII. 0,009615
III. 0,003441	VIII. 0,011064
IV. 0,004441	IX. 0,013438
V. 0,006100	X. 0,015158

als Ordinaten benutzt.

Diese Kurve (Fig. 6) ist eine dreimal gewundene Linie und gleicht in ihrem Laufe sehr den drei ersten Kurven.

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hat Auerbach berechnet, daß in wäßrigen Formaldehydlösungen ein Gleichgewicht zwischen einfachen und polymeren (hauptsächlich trimeren) Formaldehydmolekeln besteht und, wie oben angegeben, die Unebenheiten in Fig. 5 damit erklärt. Viel deutlicher wird dies veranschaulicht durch die 6. Kurve in ihren drei Windungen. Darnach ließe sich analog Auerbach erklären, daß in Lösungen bis zu 15 % einfache Molekeln, in 30 % und noch höher

[1]) Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt 22, 1905, 599.

konzentrierteren Lösungen trimere Formaldehydmolekeln vorherrschend sein dürften.

Für die Einwirkung von Formaldehyd auf Disaccharide wurde bis jetzt keine Erklärung gefunden. Die Ähnlichkeit der Fig. 1, 2 und 3 mit Fig. 6 wird nun im Zusammenhang miteinander gebracht. Formaldehyd ist in Wasser als echte Lösung vorhanden, zeigt aber infolge des Vorhandenseins von einfachen und polymeren Molekeln in seiner graphischen Darstellung (Fig. 5 u. 6) eine Linie mit vielen Unebenheiten. Die Ähnlichkeit mit den drei ersten Kurven wirft unwillkürlich die Frage auf: Könnte nicht auch Formaldehyd und seine Polymeren als Gas in Zuckerarten gelöst sein?

Freilich differierten die Werte von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ so wesentlich, daß man glaubte, Adsorptionserscheinungen vor sich zu haben. Bei Anwendung der Adsorptionsformel $\frac{C_\omega^{\,n}}{C_\lambda} = K$ ließen sich für n auch recht ungleiche Werte berechnen. Diese waren im Mittel bei den drei Zuckerarten 1,319, 1,329 und 1,555. Nach der Adsorptionsformel müßte der Wert für n größer als 1 sein, meine Werte dagegen unterscheiden sich nicht viel davon.

Nimmt man nun an, der Exponent n wäre 1, und wendet die Adsorptionsformel an, so erhält man $\frac{C_\omega^{\,1}}{C_\lambda} = K$ oder $\frac{C_\omega}{C_\lambda} = K$, was ja die Formel zur Illustration des Gleichgewichtes nach dem Henryschen Gesetz ist.

Trägt man nun in die Koordinatensysteme der drei ersten Kurven die entsprechenden Mittelwerte von $\frac{C_\omega}{C_\lambda}$ (also C_λ als Abszisse und C_ω als Ordinate) ein, so ist die Resultierende eine ansteigende Gerade, die nicht allzu sehr von den Kurven abweicht.

Die Unebenheiten in den Kurven dürften in dem verwickelten Gleichgewicht von Formaldehyd in Lösung reelle Ursachen haben, und es dürfte nach den Feststellungen von Freundlich[1]) sich hier bei den Formaldehydbiosen um eine feste Lösung von CH_2O in den Zuckerarten handeln.

Zusammenfassung und Schluß.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Nach den Darstellungsvorschriften von Oppermann und Goehde sowie Rosenberg können nicht Formaldehydbiosen erhalten werden, die den von den genannten Autoren beigelegten Formeln entsprechen.

2. Aus den Formaldehydbiosen läßt sich in wäßriger Lösung ohne weiteres mit Hilfe der Sulfitmethode nach Auerbach der gesamte Formaldehydgehalt und der Zucker auf polarimetrischem Wege quantitativ bestimmen.

3. Durch Änderung der Mengenverhältnisse von Zucker und Formaldehyd bei der Darstellung von Formaldehydbiosen lassen sich nicht Produkte von bestimmter Zusammensetzung, d. h. Produkte mit dem einfachen oder multiplen ganzzahligen Verhältnisse ihrer Molekulargewichte erhalten, sondern Präparate mit beliebigem Formaldehydgehalt bis zur Maximalgrenze von ca. 39 %; bei den noch höher prozentigen Präparaten scheidet sich Paraformaldehyd ab.

4. Präparate mit höherem Formaldehydgehalt in Wasser gelöst und im Vakuum abgedampft, ergaben immer Produkte mit niedrigerem Formaldehydgehalte.

5. Die Formaldehydaufnahmefähigkeit ist bei den einzelnen Biosen verschieden; sie ist am größten bei der Saccharose, am kleinsten bei der Maltose.

---

[1]) Kolloidzeitschr. 3, 212.

6. Aus verdünnteren Formaldehydlösungen wird relativ mehr Formaldehyd von den Biosen aufgenommen als aus konzentrierteren.

7. Die Alkohollöslichkeit der Formaldehydbiosen ist abhängig von dem sich abspaltenden Formaldehyd und keine besondere Eigenschaft der Formaldehydbiosen.

8. Auf vorliegende Verhältnisse ist die van Bemmelensche Adsorptionsformel $\frac{C_\omega{}^n}{C_\lambda} = K$ nicht anwendbar.

9. Die Dichte und namentlich die Viskosität wäßriger Formaldehydlösungen nimmt nicht proportional ihrer Konzentration zu, was mit Auerbachs Versuchen übereinstimmt.

10. Die Formaldehydaufnahmefähigkeit der hier angewandten Biosen steigt in derselben Reihenfolge wie die Dichte und Viskosität der gleichprozentigen wäßrigen Bioselösungen, d. h. sie ist am kleinsten bei der Maltose, am größten bei der Saccharose.

11. Die Ähnlichkeit der Kurven mit C_λ als Abszisse und C_ω als Ordinate bei allen 3 Biosen (Fig. 1, 2, 3) mit den Windungen der Kurven 5 und 6 deutet darauf hin, daß sich hier Formaldehyd in fester Lösung mit den Biosen befindet; insbesondere spricht der Umstand dafür, daß sich die Kurven 1, 2 und 3 mehr oder minder einer Geraden nähern. Die Abweichungen der Kurven von einer Geraden ließe sich gut im Einklang bringen mit den Ansichten Auerbachs, der diese Unebenheiten mit dem verwickelten Gleichgewicht von Formaldehyd in Lösung erklärt.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Zirkel, wurde geboren am 8. Juni 1882 zu Burgebrach bei Bamberg. Zuerst besuchte ich die Volksschule meiner Heimat und dann das Kgl. Alte Gymnasium in Bamberg. Am 1. Oktober 1900 widmete ich mich der Apothekerlaufbahn, bestand im September 1903 die Apothekergehilfenprüfung und im Mai 1908 nach dreisemestrigem Studium an der Universität Leipzig das pharmazeutische Staatsexamen. Nach kurzer Unterbrechung setzte ich mein Studium an der Technischen Hochschule Darmstadt fort und bezog dann nach drei Semestern die Universität München. Während meines Studiums in Darmstadt und München bereitete ich mich für das Realgymnasial-Absolutorium vor und bestand die Reifeprüfung am Realgymnasium Nürnberg im Juli 1912. Anfangs des Wintersemesters 1912/13 legte ich die chemische Verbandsprüfung und im Juli 1913 die Nahrungsmittelchemiker-Hauptprüfung ab. Seit 1. März 1913 war ich Hilfsassistent und seit 1. März 1914 Assistent am pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München. In letzterer Stellung befinde ich mich zurzeit noch.